

ETUDE DU COMPOSE SPIN-PEIERLS CuGeO_3 DOPE

Par

Philippe FRONZES

Mémoire présenté au Département de physique en vue de l'obtention du
titre de Maître ès Physique (M.Sc.).

Faculté des sciences

Université de Sherbrooke

Avril 1996

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Mario Poirier, mon directeur de recherche, qui a accueilli dans son laboratoire un « maudit français ». Son encadrement et sa disponibilité pour les discussions ont fait beaucoup pour l'avancement de mon projet de recherche.

Mes remerciements s'adressent aussi particulièrement à Mario Castonguay dont la compétence technique efface la plupart des problèmes expérimentaux. Je remercie également Jean Beerens qui m'a donné accès à son montage 16 teslas ainsi que Claude Bourbonnais et Jean Pierre Ulmet qui ont organisé ma venue à Sherbrooke.

Enfin, mes remerciements s'adressent à toutes les personnes du Département de physique de l'Université de Sherbrooke qui font régner la bonne humeur et la sympathie en toute occasion, avec une mention spéciale à Driss Achkir, ancien insaïen qui a guidé, et guide encore parfois, mes premiers pas au Québec.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	i
TABLE DES MATIERES	ii
LISTE DES FIGURES	iv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - DESCRIPTION DU CUGEO₃	6
1.1 STRUCTURE DU CUGEO₃.	6
1.2 PROPRIÉTÉS DU CUGEO₃.	7
1.3 ASPECTS THÉORIQUES	11
1.3.1 TRANSITION SPIN-PEIERLS.	11
1.3.2 EFFET D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE.	13
1.3.3 INFLUENCE DU DOPAGE SUR LA CHAÎNE PORTANT LES SPINS.	15
CHAPITRE II - METHODES EXPERIMENTALES	17
2.1 PROPAGATION ULTRASONORE.	17
2.1.1 PRINCIPE DE LA MESURE.	18
2.1.2 APPAREILLAGE.	19
2.1.3 INTERFÉROMÉTRIE ACOUSTIQUE.	21
2.1.4 TRANSDUCTEURS.	23
2.2 RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE DE SPIN	23
2.2.1 RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE).	23
2.2.2. RÉSONANCE DANS LA PHASE ANTIFERROMAGNÉTIQUE (AFMR).	24
2.2.3 CAVITÉ HYPERFRÉQUENCE.	25
2.2.4 APPAREILLAGE.	27
2.3 ECHANTILLONS.	28

2.4 SYSTÈME CRYOGÉNIQUE.	28
CHAPITRE III - MESURES ULTRASONORES	31
3.1 DÉFINITION DES TRANSITIONS	31
3.2 DIAGRAMME DE PHASE MAGNÉTIQUE POUR UN DOPAGE DE 0,6 % DE ZN.	34
3.3 DIAGRAMME DE PHASE MAGNÉTIQUE POUR UN DOPAGE DE 1,5 % DE ZN.	37
3.4 DIAGRAMME DE PHASE MAGNÉTIQUE POUR UN DOPAGE DE 3,2 % DE ZN.	41
3.5 LE CuGeO_3 DOPÉ À PLUS DE 5 % DE ZN.	46
CHAPITRE IV - MESURES DE RÉSONANCE DE SPIN ÉLECTRONIQUE	49
4.1 RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE.	49
4.2 RÉSONANCE DANS LA PHASE ANTIFERROMAGNÉTIQUE (AFMR).	52
CONCLUSION	59
BIBLIOGRAPHIE	61

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Cellule primitive du cristal de CuGeO_3 .	7
Figure 2 : Diagramme de phase magnétique du CuGeO_3 pur.	9
Figure 3 : Diagramme de phase magnétique du CuGeO_3 dopé avec 0,7% de Si.	10
Figure 4 : Représentation schématique de la conformation et des niveaux d'excitation en fonction du vecteur d'onde k pour une chaîne antiferromagnétique unidimensionnelle de spin $\frac{1}{2}$ avant et après dimérisation.	11
Figure 5 : Dépendance de T_{sp} en fonction du champ H .	14
Figure 6 : Principe de l'interférométrie acoustique.	18
Figure 7 : Schéma du dispositif ultrasonore.	20
Figure 8 : Schéma de l'interféromètre.	22
Figure 9 : Dépendance en champ des fréquences de résonance antiferromagnétique.	25
Figure 10 : Configuration des champs dans la cavité.	26
Figure 11 : Résonateur hyperfréquence.	26
Figure 12 : Montage expérimental hyperfréquence.	27
Figure 13 : Système cryogénique.	30

Figure 14 : Courbes de la variation de la vitesse en fonction de la température pour le $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ en champ nul.	32
Figure 15 : Diagramme de phase pour le $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$.	34
Figure 16 : Diagramme de phase du CuGeO_3 dopé à 0,6-0,7 % de Zn.	35
Figure 17 : Anomalies à basses températures et bas champs sur les mesures ultrasonores du composé dopé à 0,6-0,7 % de Zn.	36
Figure 18 : Diagramme de phase du CuGeO_3 dopé à 1,5-1,6 % de Zn.	38
Figure 19 : Variation de la vitesse en fonction du champ pour $H//c$ à 1,75 K.	39
Figure 20 : Variations de la vitesse en fonction du champ H parallèle à a , pour différentes températures.	40
Figure 21 : Diagramme de phase du CuGeO_3 dopé à 3,2 % de Zn.	41
Figure 22 : Variation de la vitesse en fonction de la température pour $H = 0$ T, pour l'échantillon dopé à 3,2% de Zn.	42
Figure 23 : Courbes de vitesse en fonction du champ $H//c$, pour l'échantillon dopé à 3,2 % de Zn.	43
Figure 24 : Dépendance angulaire du champ «spin-flop», à 2,3 K.	45
Figure 25 : Courbes de vitesse en fonction du champ $H//c$ pour le CuGeO_3 dopé à plus de 5 % de Zn.	47

Figure 26 : Pics de résonance pour l'échantillon dopé à 3,2 % de Zn, avec H//b.	50
Figure 27 : Facteurs g pour le composé dopé à 0,5 % de Zn.	51
Figure 28 : Susceptibilité en fonction de la température pour les quatre échantillons	52
Figure 29 : Pics d'absorption de AFMR pour un dopage de 3,2 % de Zn.	53
Figure 30 : Champs de résonance en fonction de la température, pour les trois directions du champ appliqué, pour l'échantillon dopé à 3,2 %	55
Figure 31 : Dépendance en température de Ω_c/γ , pour l'échantillon dopé à 3,2 %.	57

INTRODUCTION

La physique des systèmes unidimensionnels étant très riche et sa description théorique relativement accessible, de nombreux systèmes appartenant à cette famille sont étudiés pour leurs propriétés exotiques. Dans les métaux, par exemple, la transition de Peierls transforme un métal en un isolant, d'autre part, dans les systèmes magnétiques, les effets quantiques des interactions entre les spins conduisent à de nombreuses transitions de phase.

Notamment, les matériaux isolants antiferromagnétiques quasi unidimensionnels de spin $S=1/2$ (chaîne de spins $1/2$) présentent, lorsqu'on diminue la température, une transition du type magnéto-élastique, une dimérisation de la chaîne, due aux interactions à une dimension entre les spins $1/2$ de la chaîne et les phonons du réseau tridimensionnel. Cette transition est appelée transition spin-Peierls par analogie avec la transition de Peierls. En effet, lors de cette transition, il y a formation d'un gap magnétique entre l'état fondamental et le triplet d'états excités le plus bas en énergie. Les calculs théoriques prévoient que la transition spin-Peierls a des effets importants sur plusieurs propriétés physiques. La susceptibilité connaît une discontinuité à la température de transition T_{sp} , puis une décroissance exponentielle pour finalement tendre vers zéro lorsque T tend vers zéro. La chaleur spécifique présente elle aussi une anomalie caractéristique lors de la transition. Enfin, la diffraction de rayons X montre l'apparition de nouvelles réflexions de Bragg correspondant à un doublement de la dimension de la cellule unité le long des chaînes en dessous de T_{sp} (Bray, Interrante, Jacobs et Bonner, 1982).

Ces prédictions théoriques n'avaient été observées expérimentalement que pour quelques rares matériaux organiques (TTF-CuBDT, MEM-(TCNQ)₂, (BCPTTF)₂X avec X=PF₆ ou AsF₆ (J. Bray et al., 1982)) jusqu'à la découverte en 1993(a) par Hase et al. du premier composé inorganique (CuGeO₃) présentant une telle transition. Ce composé diffère cependant des composés spin-Peierls organiques étudiés jusqu'à présent. En effet, dans le CuGeO₃, ce sont les électrons localisés dans la couche *d* du Cu²⁺ qui sont responsables du spin $S = \frac{1}{2}$, alors que dans les composés organiques, le spin est porté par les électrons non appariés localisés sur les orbitales π d'ions complexes plans comme TTF⁺. Ceci implique des différences notables entre les deux types de système. Par exemple, le facteur gyromagnétique *g* qui est très proche de 2 pour les composés organiques a une valeur moyenne de 2,18 pour le CuGeO₃. L'origine du magnétisme n'étant pas la même, on peut donc s'attendre à ce que les propriétés magnétiques ne soient pas tout à fait identiques entre les deux types de matériaux. Malgré ces différences, le CuGeO₃ a ravivé considérablement l'intérêt porté à ces systèmes et a fait l'objet de très nombreux articles grâce à une grande disposition à toutes sortes d'études expérimentales jusqu'alors délicates, voire impossibles à effectuer avec les composés organiques. Un aspect important de ce nouveau composé spin-Peierls est qu'il permet l'étude de l'influence du dopage sur les propriétés de tels systèmes. Dans les composés organiques, en effet, les dopages réalisables sont très faibles sous peine de dénaturer le substrat (propriétés de symétrie, interactions magnétiques), alors que le CuGeO₃ accepte facilement un dopage de substitution, tant du cuivre que du germanium. On peut ainsi effectuer deux types de dopage différents: substitution des ions cuivre, porteurs du spin $S = \frac{1}{2}$ responsable du magnétisme, par des ions magnétiques Ni²⁺ ou non magnétiques Zn²⁺ (Zn²⁺ est divalent et son rayon atomique, 0,75Å, est de l'ordre de celui de Cu²⁺, 0,73Å) ce qui crée un

déséquilibre dans la chaîne des spins, ou substitution des ions germanium, qui interviennent beaucoup moins dans les propriétés magnétiques du composé, par les ions Si^{4+} . Un dopage faible (moins de 5 % d'impuretés) a un impact très prononcé sur les phases en présence à basse température. La température T_{sp} est abaissée rapidement jusqu'à ce que la phase spin-Peierls (**SP**) disparaisse complètement pour un dopage de 3 à 4%, et une nouvelle phase apparaît en même temps. Cette phase, d'abord identifiée comme phase de verre de spin par des mesures de susceptibilité sur des polycristaux (Hase et al., 1993(b)), s'est avérée être une phase antiferromagnétique à trois dimensions (**AF**) lors de mesures sur des monocristaux (Renard et al., 1995; Lussier et al., 1995). Très récemment, Regnault et al. (1995), sur des échantillons dopés au Si, puis Sasago et al. (1996), pour un dopage au Zn, ont montré par des mesures de diffusion de neutrons une coexistence des deux phases **SP** et **AF** aux basses températures.

Un autre domaine d'étude très intéressant est le comportement en champ magnétique. On peut effectivement s'attendre à ce qu'un champ modifie de façon nette les interactions et les champs internes de ces matériaux magnétiques. Les résultats théoriques ainsi que les mesures sur les composés organiques ont montré une dépendance importante des propriétés physiques sous l'influence d'un champ magnétique extérieur **H**. On a constaté que T_{sp} est fonction de **H** et qu'il y a apparition d'une nouvelle phase magnétique **M** pour un champ appliqué important avec disparition de la transition spin-Peierls. Ces effets ont aussi été observés sur le CuGeO_3 (Hase et al., 1993(c)).

Le travail présenté porte sur l'étude de l'effet du dopage par le zinc (Zn) sur le diagramme de phase magnétique du CuGeO_3 . Nous avons réalisé cette étude pour un champ magnétique appliqué dans les trois directions cristallographiques principales, *a*, *b* et *c*, afin de rechercher des

différences de comportement dues à la forte anisotropie du matériau. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé une technique de propagation ultrasonore. Cette technique n'avait pu être appliquée sur des échantillons de composés organiques, car leur morphologie n'était pas adaptée (fines aiguilles). Cependant, les études menées sur les matériaux quasi unidimensionnels de la famille ABX_3 montrent que cette méthode est très performante pour déterminer des transitions de phases (Poirier et al., 1990), notamment en présence de forts champs magnétiques (où, par exemple, les techniques de diffractions de neutrons ou de rayons X sont difficiles à mettre en oeuvre). La propagation ultrasonore donne accès avec une très grande précision aux variations des constantes élastiques du cristal étudié et permet ainsi, par le biais du couplage magnéto-élastique, de connaître les changements dans le système magnétique (transitions, fluctuations). Récemment, Poirier et al. (1995(a) et (b)) ont obtenu les diagrammes de phase du $CuGeO_3$ pur et du $CuGeO_3$ dopé au silicium (Si) de cette manière. Les mesures ultrasonores, qui nous donnent des informations sur les interactions magnétiques dans le système, seront complétées par des mesures de résonance de spin électronique (RSE) réalisées à l'aide d'un montage hyperfréquence afin d'obtenir plus d'informations sur les environnements locaux des spins (anisotropie des phases magnétiques).

Au chapitre I, nous allons présenter le matériau, sa structure et ses propriétés physiques, ainsi que les modèles théoriques existants pour décrire ses propriétés. Puis, nous décrirons les méthodes expérimentales utilisées de propagation ultrasonore et de résonance électronique de spin dans le chapitre II. Dans un troisième chapitre, nous exposerons les résultats des mesures ultrasonores et les commenterons par rapport aux précédents travaux réalisés sur le $CuGeO_3$ pur

et sur le CuGeO_3 dopé au Si. Finalement, au chapitre IV, nous présenterons les résultats de RSE en les reliant aux diagrammes de phase obtenus par ultrasons.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DU CuGeO_3

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter la structure cristallographique du composé avant d'examiner les effets d'une telle structure sur les propriétés physiques du matériau. Nous aborderons pour terminer les modèles théoriques utilisés jusqu'à présent pour décrire les matériaux spin-Peierls.

1.1 Structure du CuGeO_3 .

Le CuGeO_3 cristallise dans la structure orthorhombique du groupe d'espace $Pbmm$. Les dimensions de la cellule unité sont $a = 4,81 \text{ \AA}$, $b = 8,47 \text{ \AA}$, $c = 2,94 \text{ \AA}$ à la température ambiante. La figure 1 nous montre la cellule primitive du cristal (ainsi que les déplacements des ions lors de la transition).

Chaque atome de Ge est coordonné de façon tétraédrique aux quatre voisins oxygènes (O), et chaque tétraèdre partage les oxygènes de ses coins avec deux autres tétraèdres pour former une chaîne $[\text{GeO}_3]$ le long de l'axe c . Les atomes de Cu sont coordonnés octaédriquement avec les oxygènes voisins et chaque octaèdre partage ses côtés avec deux autres octaèdres pour former une chaîne de $[\text{CuO}_4]$ le long de l'axe c . Ces deux chaînes sont liées entre elles par l'intermédiaire des oxygènes. Ce sont les ions Cu^{2+} , porteurs du spin $\frac{1}{2}$, qui sont responsables du magnétisme. Le

couplage antiferromagnétique entre deux ions Cu^{2+} voisins le long de la chaîne se fait par l'intermédiaire de deux ions O^{2-} . La distance entre deux ions cuivres situés sur deux chaînes voisines est presque le double de celle entre deux ions cuivres sur une même chaîne. On peut donc dire que nous sommes en présence d'un système antiferromagnétique quasi unidimensionnel.

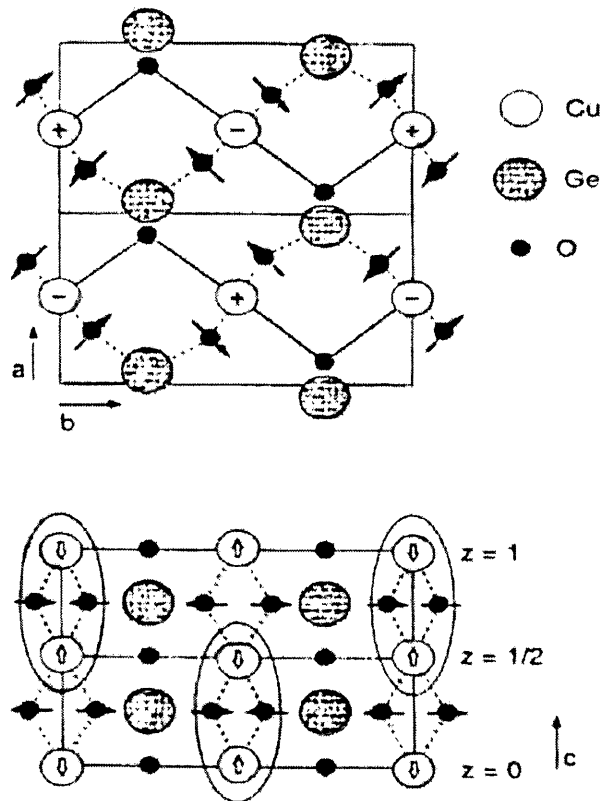


figure 1

Cellule primitive (rectangle) du cristal de CuGeO_3 .

1.2 Propriétés du CuGeO_3 .

Le CuGeO_3 est un isolant (résistivité de $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K) qui présente comme caractéristique principale la transition spin-Peierls vers 14 K en champ nul. Cette transition a été

observée pour la première fois sur la susceptibilité magnétique par Hase et al. (1993(a)). Celle-ci présente un large maximum (de $1,5 \cdot 10^{-3}$ emu/mole environ) vers 56 K, témoignant de l'interaction d'échange antiferromagnétique entre les spins de la chaîne (Bonner et Fisher, 1964). En dessous de 14,2 K, elle subit une décroissance brutale vers des valeurs très faibles, et ceci pour les trois directions a , b , et c , indiquant l'apparition d'un état de base non magnétique. Les mesures de diffraction de rayons X (Pouget et al. 1994), de neutrons (Hirota et al. 1994) et d'électrons (Kamimura et al. 1994) montrent nettement que le changement des propriétés magnétiques du matériau est intimement lié à une modification structurale. Des réflexions sont observées montrant une distorsion de la chaîne de spins et un doublement de la dimension de la cellule unité dans la direction c , c'est-à-dire la dimérisation de la chaîne des ions Cu^{2+} , lorsqu'on abaisse la température sous la température de transition T_{sp} . Cette dimérisation des ions Cu^{2+} le long de la chaîne s'accompagne d'un déplacement des ions oxygènes dans le plan ab , ainsi que d'une contraction spontanée dans la direction b (Hirota et al., 1994). Ces deux derniers effets de la dimérisation n'avaient pas été observés dans les composés organiques pour lesquels le déplacement s'effectue uniquement le long de l'axe des chaînes. Des mesures de diffusion de neutrons (M. Nishi et al., 1994) donnent accès aux valeurs des paramètres d'échange intrachaîne $J_c = 10,4$ meV, et interchaîne $J_b \approx 0,1 J_c$ et $J_a \approx -0,01 J_c$, ce qui confirme l'anisotropie du matériau, ainsi qu'à la valeur du gap à $T = 0$ K qui est de 2,1 meV. Une autre caractéristique révélée par ces expériences est la présence d'une branche «molle» d'un mode de phonons longitudinal acoustique le long de l'axe b , perpendiculairement à la chaîne (Lorenzo et al., 1994). La chaleur spécifique (Sahling et al., 1994) se caractérise par un pic prononcé lors de la transition. Ce pic a la forme habituelle en λ asymétrique et la décroissance qui suit est

exponentielle. On observe la transition spin-Peierls sur les coefficients de dilatation thermique qui connaissent une anomalie importante lors du passage de T_{sp} (Winkelman et al., 1995).

Lorsqu'on applique un champ magnétique, on observe une diminution de T_{sp} d'environ 1 K à $H = 12$ Tesla, puis l'apparition d'une nouvelle phase magnétique incommensurable **M** (Kiryukhin et Keimer, 1995), pour un champ supérieur au champ critique $H_c \approx 12$ à 13 T. La figure 2 nous montre le diagramme de phase pour le CuGeO_3 pur.

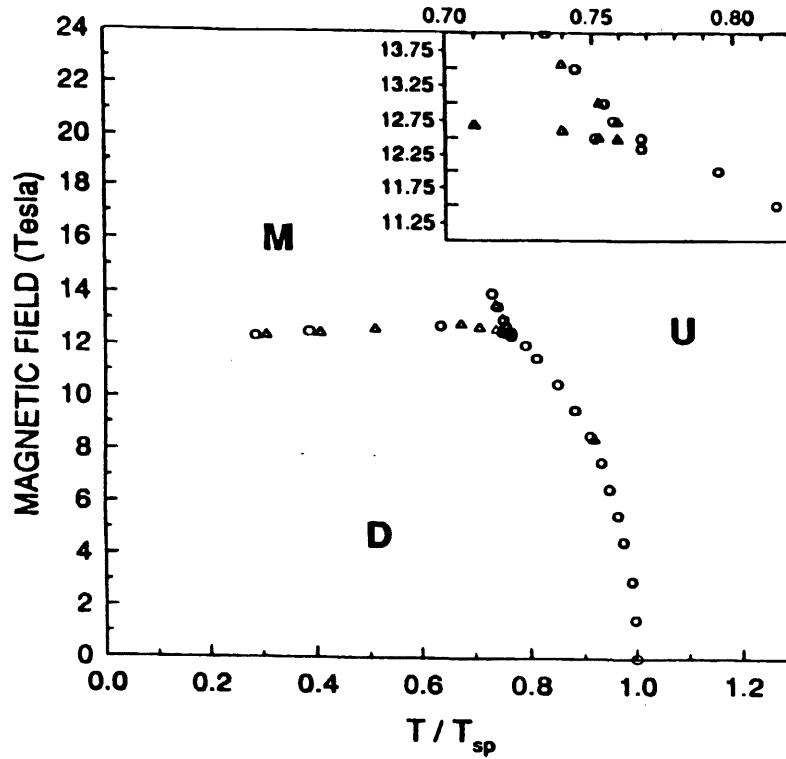


figure 2

Diagramme de phase magnétique du CuGeO_3 pur pour un champ magnétique orienté selon l'axe a , et avec la propagation de l'onde ultrasonore selon c . Le diagramme est obtenu en suivant les anomalies élastiques de C_{33} . (O) pour le balayage en température à champ fixe; (Δ) pour le balayage en champ à température fixe. (Poirier et al., 1995(a))

Le dopage du CuGeO_3 affecte nettement ses propriétés, et ceci pour de très faibles teneurs en impuretés. La chute de T_{sp} et l'apparition d'une nouvelle phase antiferromagnétique à trois dimensions en champ nul ont ainsi été observées pour un dopage inférieur à 1% de Si. Pour un dopage supérieur, on constate la disparition de la phase spin-Peierls (J.P. Renard et al., 1995). Le même type de comportement a été observé sur des échantillons dopés au Zn, avec la diminution importante de T_{sp} pour des valeurs du dopage très basses et l'apparition d'une phase antiferromagnétique à trois dimensions en champ nul pour des dopages plus élevés (supérieurs à 2%), à basse température. Le diagramme de phase magnétique a été obtenu pour CuGeO_3 dopé à 0,7% de Si. Il est semblable à celui du composé pur si ce n'est la présence de la phase

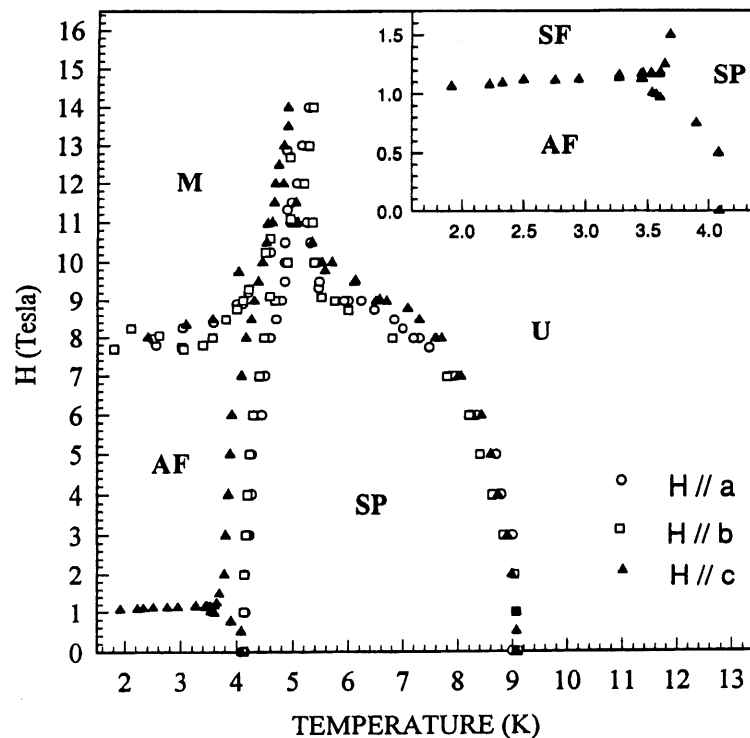


figure 3

Diagramme de phase magnétique du CuGeO_3 dopé avec 0,7% de Si, pour les trois orientations du champ parallèlement à a, b et c, l'onde ultrasonore se propageant selon c. (Poirier et al., 1995(b))

antiferromagnétique, et aussi, lorsque le champ H appliqué est parallèle à l'axe c , la présence d'une phase spin-flop pour $H > 1T$, à la place de la phase antiferromagnétique (figure 3).

1.3 Aspects théoriques

1.3.1 Transition spin-Peierls.

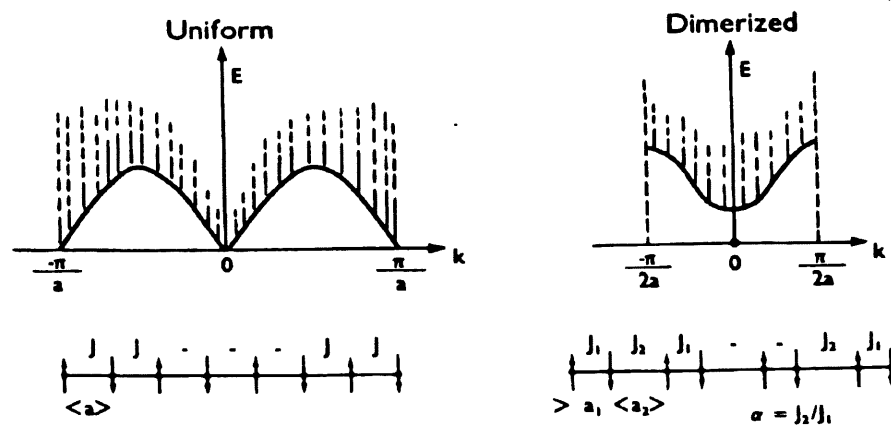


figure 4

Représentation schématique de la conformation et des niveaux d'excitation en fonction du vecteur d'onde k pour une chaîne antiferromagnétique unidimensionnelle de spin $1/2$ avant et après dimérisation (Bonner et Fisher).

Faisons tout d'abord une analyse qualitative de la transition spin-Peierls. Le spectre d'excitation d'une chaîne infinie antiferromagnétique de spin $1/2$ unidimensionnelle est présenté à la figure 4. Les niveaux excités sont dégénérés avec l'état de base pour $k = 0, \pm \pi/a$. Les états excités se retrouvent donc très près de l'état de base, si bien que les fluctuations quantiques de la chaîne en $k = 0$ vont peupler les états excités de plus basses énergies. Lorsque la chaîne dimérise, un gap se développe entre l'état de base et les premiers états excités. Les fluctuations quantiques

un gap se développe entre l'état de base et les premiers états excités. Les fluctuations quantiques de la chaîne ne permettent plus de peupler ces derniers et l'énergie magnétique s'en trouve abaissée. Pour le système, effectuer cette transition est bénéfique énergétiquement.

Comme nous l'avons vu en introduction, le modèle d'un système spin-Peierls consiste en un arrangement parallèle de chaînes antiferromagnétiques à une dimension couplées avec le réseau à trois dimensions. L'interaction antiferromagnétique est de la forme *XY* ou *Heisenberg* et le spin est $S = \frac{1}{2}$. Dans le modèle idéal, on ne considère pas de couplage interchaîne.

L'Hamiltonien décrivant le système peut s'écrire:

$$\mathbf{H} = \sum_j [J(j, j+1)] * (\vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+1}) + \sum_{q\alpha} \omega_0(\vec{q}, \alpha) \mathbf{b}_{q\alpha}^+ \mathbf{b}_{q\alpha} \quad (1)$$

où la somme sur les sites j inclut seulement les premiers voisins de la chaîne, $\mathbf{b}_{q\alpha}^+$ ($\mathbf{b}_{q\alpha}$) est l'opérateur création (destruction) des phonons de vecteur d'onde \vec{q} de la branche α , et ω_0 l'énergie correspondante des phonons. Cet Hamiltonien correspond à la description du système avant dimérisation. Nous pouvons aussi écrire un Hamiltonien correspondant au système dimérisé:

$$\mathbf{H} = \sum_{j=1}^{N/2} [J_1 \vec{S}_{j,1} \cdot \vec{S}_{j,2} + J_2 \vec{S}_{j,2} \cdot \vec{S}_{j+1,1}] + \text{terme des phonons} \quad (2)$$

où J_1 et J_2 sont les interactions d'échange intra et inter dimère (figure 4). Ces deux Hamiltoniens représentent le même système physique à des températures différentes. Le traitement de ces Hamiltoniens peut se faire de façon *XY* ou *Heisenberg*; cependant, la plupart des auteurs les traitent dans le cas *Heisenberg* qui est le plus proche de la réalité.

La résolution de ces Hamiltoniens ne peut se faire exactement. Les approximations les plus utilisées pour leur résolution sont des approximations de type champ moyen. Ainsi, si l'on considère que l'on a un couplage faible ($T_{sp} \ll J$), on obtient:

$$T_{sp} = 0.83 pJ \exp (-1/\lambda) \quad (3)$$

où p est un facteur adimensionnel introduit lors des transformations de l'Hamiltonien ($p \approx 1,64$ dans la situation considérée) et $\lambda \equiv 4g^2 p / \omega_0^2 \pi J$, où g représente le couplage spin-phonon.

1.3.2 Effet d'un champ magnétique.

Comme la transition spin-Peierls est un phénomène impliquant des chaînes antiferromagnétiques, on peut s'attendre à des effets importants lors de l'introduction d'un champ magnétique H . Ce champ magnétique intervient sous la forme d'un terme de Zeeman que l'on ajoute à l'Hamiltonien (1) ou (2):

$$H_M \equiv -\tilde{g}\mu_B H \sum_j S_j^z \quad (4)$$

où \tilde{g} est le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr.

Un calcul de champ moyen donne (J. Bray et al., 1982), pour des valeurs du champ H pas trop élevées:

$$\frac{T_{sp}(H) - T_{sp0}}{T_{sp0}} = -0.44 \left[\frac{\mu_B H}{k_B T_{sp0}} \right]^2 - 0.2 \left[\frac{\mu_B H}{k_B T_{sp0}} \right]^4 \quad (5)$$

où T_{sp0} est la température de transition en champ nul. La température de transition diminue donc avec l'augmentation du champ. Lorsque H dépasse une certaine valeur H_c , le calcul montre l'apparition d'une nouvelle transition de phase à fort champ. La transition spin-Peierls disparaît et laisse la place à une transition de phase magnétique. Le champ critique s'exprime par:

$$H_c \cong 0.75 \frac{k_B T_{sp0}}{\mu_B} \quad (6)$$

et on obtient une dépendance tel que reproduit à la figure 5.

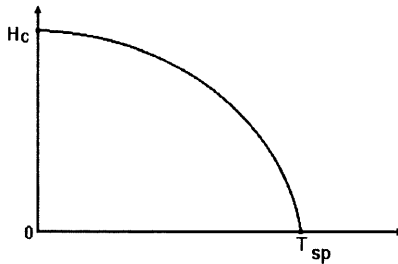


figure 5

Dépendance de T_{sp} en fonction du champ H .

Certains auteurs ont effectué des calculs utilisant d'autres approximations que celles de champ moyen. Ainsi, Cross et Fisher (1979) obtiennent pour T_{sp} et pour H_c :

$$\frac{T_{sp}(H) - T_{sp0}}{T_{sp0}} = -0.36 \left[\frac{\mu_B H}{k_B T_{sp0}} \right]^2 \quad (7)$$

$$H_c \cong 0.69 \frac{k_B T_{sp0}}{\mu_B} \quad (8)$$

Ces résultats ne diffèrent des résultats en champ moyen que de façon quantitative. Ils donnent cependant les meilleures approches pour des systèmes réels.

1.3.3 Influence du dopage sur la chaîne portant les spins.

Jusqu'à présent, un seul article est paru (Lu, Su et Yu, 1994) traitant du dopage de composés spin-Peierls. L'Hamiltonien choisi est:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}^{im} \quad (9)$$

avec

$$\mathbf{H}_0 = \sum_j \left[J(j, j+1) \times (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j+1}) \right] + \sum_j 2Ku^2 \quad (10)$$

$$\mathbf{H}^{im} = \sum_{\langle j\alpha \rangle} A_{\alpha j} \cdot \mathbf{S}_j \quad (11)$$

$$A_{\alpha j} = g(\alpha, j) \mathbf{S}_\alpha^{im} - J(\alpha, j) \mathbf{S}_\alpha \quad (12)$$

où \mathbf{S}^{im} est le spin de l'impureté, g est le couplage entre l'impureté et un atome du substrat, α est la position d'une impureté, $\langle j\alpha \rangle$ est la somme sur tous les sites des impuretés avec $j = \alpha+1$, u est la distorsion du réseau et K est la constante élastique.

Le traitement du problème a été réalisé en considérant un dopage uniforme du composé par des impuretés non magnétiques (ions Zn^{2+}) sur la chaîne des spins. Après un calcul de type champ moyen, Lu, Su, et Yu obtiennent une dépendance de T_{sp} en fonction du dopage n_i de la forme suivante:

$$T_{sp} = T_{sp0} \left[1 - 0.14 n_i \left(\frac{\sqrt{2} J_0}{k_B T_{sp0}} \right)^2 - 0.32 \left(\frac{\mu_B h}{k_B T_{sp0}} \right)^2 \right] \quad (13)$$

où h représente un faible champ magnétique, T_{sp0} est la valeur de la température de transition sans champ magnétique et sans dopage, et J_0 est l'interaction d'échange intra chaîne avant dimérisation.

En choisissant les valeurs $J_0 = 88$ K (Bonner et Fisher, 1964), T_{sp0} à 14 K et $E_{G0} = 38$ K (énergie du gap à 0 K, en l'absence d'impuretés), Lu, Su et Yu obtiennent:

$$T_{sp} = T_{sp0} (1 - 1.11 n_i) \quad (14)$$

$$E_G = E_{G0} (1 - 7.9 n_i^{2/3} - 10.4 n_i) \quad (15)$$

D'après l'équation (14), ils déduisent que pour une valeur du dopage n_i proche de 10%, la phase spin-Peierls disparaît, et, d'après l'équation (15), que pour un dopage n_i supérieur à 2,8%, le gap disparaît et que nous sommes en présence d'une phase spin-Peierls sans gap.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

Nous allons présenter les techniques utilisées pour étudier nos échantillons avec, d'une part, la propagation ultrasonore et, d'autre part, la résonance de spin électronique. Nous nous attarderons dans chaque cas sur le principe théorique utilisé pour obtenir nos mesures avant de décrire les montages et leurs fonctionnements. Nous parlerons également des échantillons que nous avons étudiés, ainsi que du système cryogénique qui nous a permis de faire nos mesures jusqu'à des températures de 1,7 K.

2.1 Propagation ultrasonore.

L'utilisation des ultrasons pour étudier un système magnétique est possible grâce à l'existence du couplage magnéto-élastique. Ce couplage peut s'expliquer brièvement comme suit. L'interaction d'échange J entre deux sites magnétiques voisins s'obtient en intégrant sur l'espace le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques de ces sites. J étant donc dépendant de l'espace, on peut avancer qu'une modification de la distance entre les sites va modifier sa valeur. Ce processus permet un échange d'énergie entre le système magnétique et le réseau et les changements de valeurs de J se répercutent sur les valeurs des constantes élastiques du matériau (et inversement).

2.1.1 Principe de la mesure.

Il existe plusieurs façons d'effectuer des mesures de propagation ultrasonore. La méthode la plus simple consiste à envoyer des impulsions acoustiques qui vont se propager et se réfléchir plusieurs fois entre les deux faces de l'échantillon. Si l'on connaît la longueur de l'échantillon ainsi que le délai entre les impulsions, on peut calculer la vitesse de l'onde ultrasonore. On obtient aussi l'atténuation du cristal en mesurant la décroissance exponentielle de l'amplitude des échos successifs. Cette technique présente cependant des limites dans la précision (100 ppm) dues notamment à des problèmes liés aux interférences créées par un mauvais parallélisme des faces, à la diffraction de l'onde ultrasonore ou bien à une trop grande atténuation du matériau qui limite le nombre d'échos utilisables pour la mesure.

Pour nos mesures, nous utilisons une technique beaucoup plus précise, mais plus difficile à mettre en oeuvre. C'est un montage d'interférométrie acoustique, dont le principe est schématisé sur la figure 6.

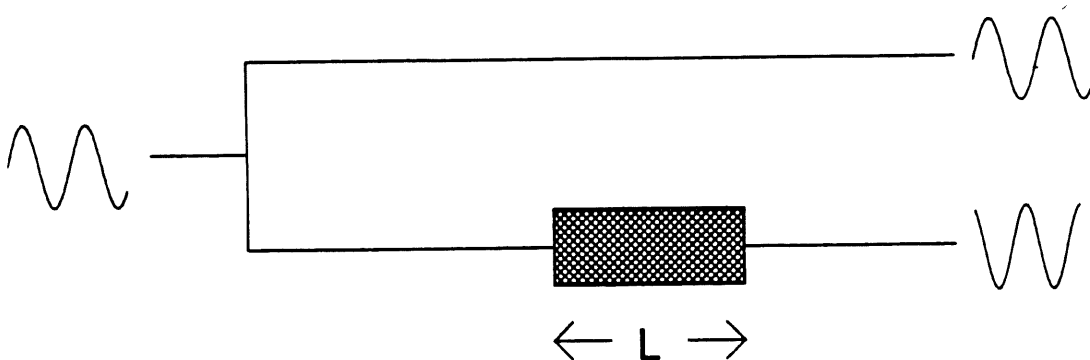


figure 6

Principe de l'interférométrie acoustique.

On sépare une onde plane en deux, et l'une de ces parties traverse une ligne à retard acoustique (qui est notre échantillon). A la sortie, la différence de phase entre les deux ondes est:

$$\Phi = \frac{2\pi f L}{v} \quad (14)$$

où f est la fréquence de l'onde, L la longueur de l'échantillon et v la vitesse de propagation de l'onde dans l'échantillon. Si l'on parvient à maintenir constante cette différence de phase lorsqu'on fait varier les paramètres externes (champ magnétique et température), on peut écrire:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta f}{f} + \frac{\Delta L}{L} \quad (15)$$

ce qui nous permet de relier les variations de la vitesse aux variations de la fréquence et de la longueur de l'échantillon. Dans notre cas, la fréquence de l'onde ultrasonore est connue et contrôlée avec beaucoup de précision, et les variations de longueur de l'échantillon sont considérées comme négligeables (aux basses températures où se produisent les anomalies).

Nous avons donc accès aux variations de la vitesse par une simple mesure de fréquence. L'atténuation nous est donnée par la mesure de l'amplitude du signal à la sortie de l'échantillon relativement à une amplitude de référence.

2.1.2 Appareillage.

La figure 7 nous montre le schéma du dispositif expérimental. Le générateur (Fluke 6060B) émet une onde électrique vers l'interféromètre. Ce dernier produit les impulsions radiofréquences (MHz) qui sont envoyées vers le transducteur piézo-électrique qui engendre le signal acoustique. Après propagation dans l'échantillon, le transducteur récepteur retransforme le signal acoustique

en signal électrique (dans notre cas, nous avons choisi de travailler en réflexion, les faces de l'échantillon étant suffisamment parallèles pour que les problèmes d'interférences soient négligeables, et le même transducteur assure l'émission et la réception du signal). Deux signaux sont alors produits par l'interféromètre, l'un proportionnel à la phase et l'autre à l'amplitude du signal acoustique. Ces deux signaux traversent ensuite deux intégrateurs à portes (Stanford Research SR 250) qui créent deux tensions continues lues par des multimètres (Keithley 195A).

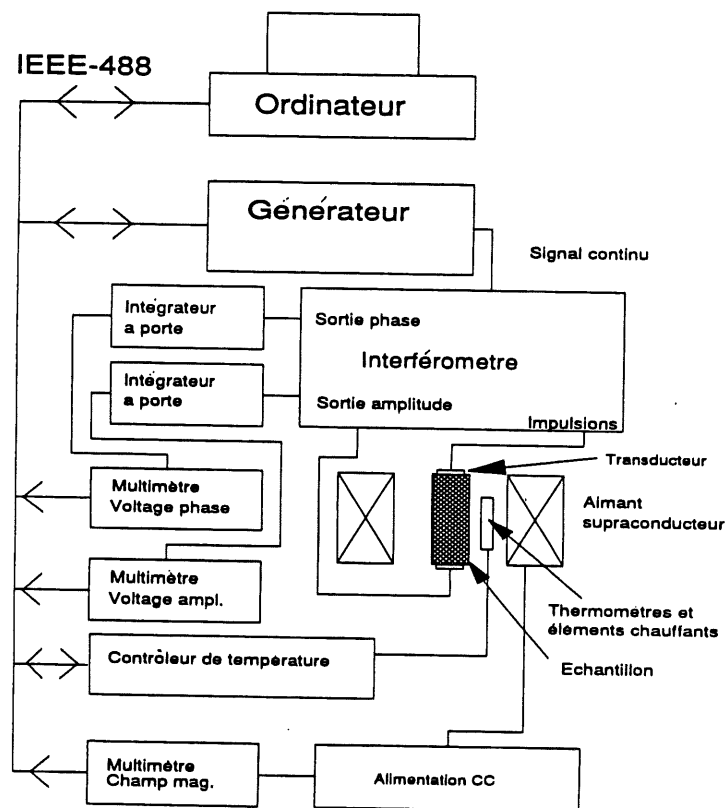


figure 7

Schéma du dispositif ultrasonore (Yves Trudeau).

La bobine supraconductrice est alimentée par un générateur de courant continu (Cryogenics Consultants Limited PS 120A). Un autre multimètre lit la tension, proportionnelle au courant circulant dans la bobine, aux bornes d'une résistance de charge de précision.

Tous ces appareils, ainsi que le contrôleur de température, sont interfacés avec un ordinateur (Commodore PC 286), à l'aide d'un bus IEEE-488.

2.1.3 Interférométrie acoustique.

La partie principale du dispositif est l'interféromètre. Son schéma est présenté à la figure 8. L'onde continue venant du générateur est séparée en deux: une partie passe à travers un commutateur qui hache le signal pour créer les impulsions qui sont dirigées vers le transducteur, l'autre partie va faire office de signal de référence. Dans notre cas, le transducteur est relié à la sortie réflexion de l'interféromètre, la sortie transmission restant flottante. A la sortie du transducteur, le signal est amplifié avant de passer à travers un nouveau diviseur de puissance. Chacune des parties se dirige vers l'entrée RF d'un mélangeur de fréquence. De l'autre côté, le signal de référence traverse un déphaseur $\pi/2$, et les deux signaux ainsi déphasés arrivent aux entrées LO de référence des mélangeurs. Pour deux signaux de même fréquence, la sortie d'un mélangeur est proportionnelle à l'amplitude du signal d'entrée et à la différence de phase entre ce signal et celui de référence. Ainsi, en maintenant le signal de sortie d'un des mélangeurs à zéro, comme les références sont déphasées de 90° , l'autre signal de sortie est maximum. On mesure de cette façon simultanément les changements de la vitesse et l'atténuation. Comme nous l'avons vu dans l'équation (15), on relie les changements de la vitesse aux changements de la fréquence. Or

une boucle de rétroaction contrôlée par l'ordinateur change régulièrement la fréquence par extrapolation linéaire de façon à maintenir le signal de phase à zéro. L'atténuation que l'on obtient à partir de la mesure de l'amplitude maximale du signal à la sortie du deuxième mélangeur n'est que relative. Cependant, dans notre cas, la mesure de l'atténuation ne sert que pour confirmer les résultats obtenus sur la vitesse et nous n'avons pas à nous préoccuper de corrections pour obtenir l'atténuation absolue.

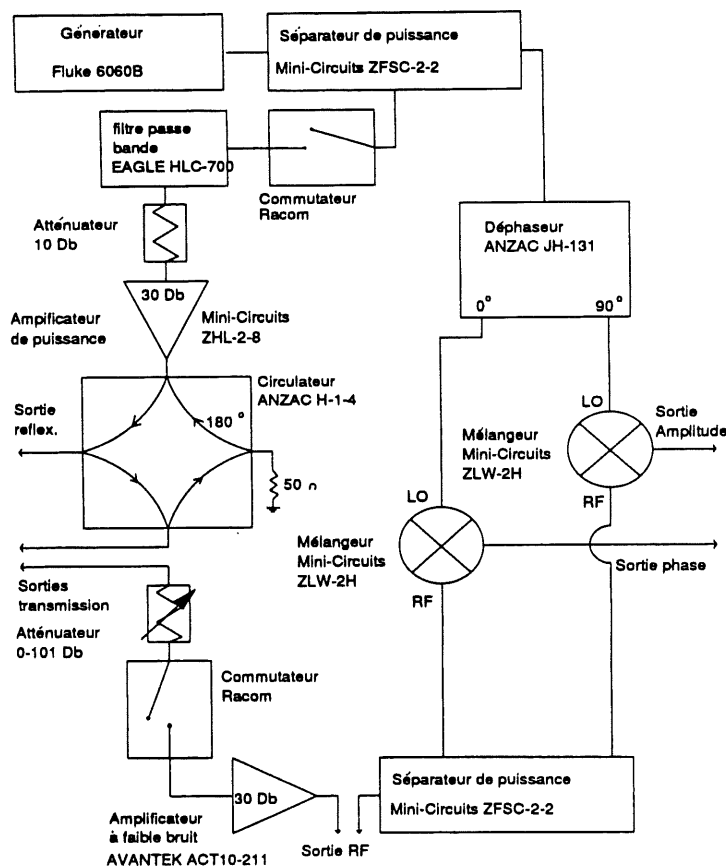


figure 8

Schéma de l'interféromètre (Yves Trudeau).

2.1.4 Transducteurs.

Les transducteurs utilisés pour réaliser la transmission du signal dans l'échantillon sont des cristaux de LiNbO_3 piézo-électriques, coupés de façon à produire des ondes longitudinales pures (coupe Y). Nous utilisons ces transducteurs pour des fréquences correspondant à des harmoniques impaires de leurs fréquences fondamentales, c'est-à-dire autour de 90 MHz et 150 MHz. Les transducteurs, en forme de plaquettes, sont collés sur les faces polies et parallèles de l'échantillon, de façon à ce que l'onde se propage suivant l'axe c , qui est l'axe le plus intéressant, car celui pour lequel les anomalies sont le plus marquées. Pour ce faire, nous utilisons une colle au silicone GE qui donne une excellente adhérence en dessous de 200 K, sans introduire de signal parasite dans les mesures.

2.2 Résonance électronique de spin

2.2.1 Résonance paramagnétique électronique (RPE).

Lorsqu'une particule possédant un moment magnétique $\mu = g\mu_B S$ est placée dans un champ magnétique d'intensité H_0 , de même direction que μ , alors ce champ donne naissance à $2S+1$ niveaux d'énergie qui étaient jusqu'alors dégénérés: $E_M = g\mu_B H_0 M$ avec $S \geq M \geq -S$, nombre quantique magnétique. Si l'on applique ensuite un champ magnétique H oscillant à la fréquence ν , des transitions se produisent entre des niveaux d'énergies adjacents ($\Delta M = \pm 1$) si la condition de résonance est satisfaite:

$$E_M - E_{M-1} = g\mu_B H_0 = h\nu \quad (16)$$

Notre échantillon est donc placé dans une cavité résonante (voir 2.2.3 figure 11), au maximum d'intensité du champ magnétique H oscillant à la fréquence ν . On applique ensuite un

champ \mathbf{H}_0 perpendiculairement à \mathbf{H} . On effectue un balayage du champ \mathbf{H}_0 , et on observe l'évolution de l'absorption de la puissance transmise par la cavité en fonction de \mathbf{H}_0 , le maximum d'absorption étant obtenu à la résonance.

2.2.2. Résonance dans la phase antiferromagnétique (AFMR).

Dans la phase antiferromagnétique, les courbes de résonance, obtenues de la même manière que dans le cas de la RPE, s'interprètent différemment. En effet, puisque le système est organisé en deux sous-réseaux, deux modes de résonance sont obtenus pour une valeur donnée du champ \mathbf{H}_0 . La figure 9 nous montre la dépendance en champ de ces modes, suivant les trois directions magnétiques principales. En champ nul, Ω_- et Ω_+ peuvent s'écrire:

$$\begin{aligned}\Omega_- &= \frac{\mu}{\mu_B} [4 \mathbf{J} \mathbf{E}]^{1/2} \\ \Omega_+ &= \frac{\mu}{\mu_B} [4 \mathbf{J} (\mathbf{D} + \mathbf{E})]^{1/2}\end{aligned}\tag{17}$$

où \mathbf{E} est l'énergie d'anisotropie des directions faciles et intermédiaires, \mathbf{D} celle de la direction difficile, et μ la magnitude du moment magnétique local (Coulon et al., 1986).

Lorsque, comme dans notre cas, nous travaillons à fréquence fixe ω_0 en balayant le champ magnétique, nous pouvons observer différents pics de résonance suivant la valeur de ω_0 par rapport à Ω_- et Ω_+ . De plus, Ω_- et Ω_+ diminuent lorsque la température augmente, pour disparaître à T_N .

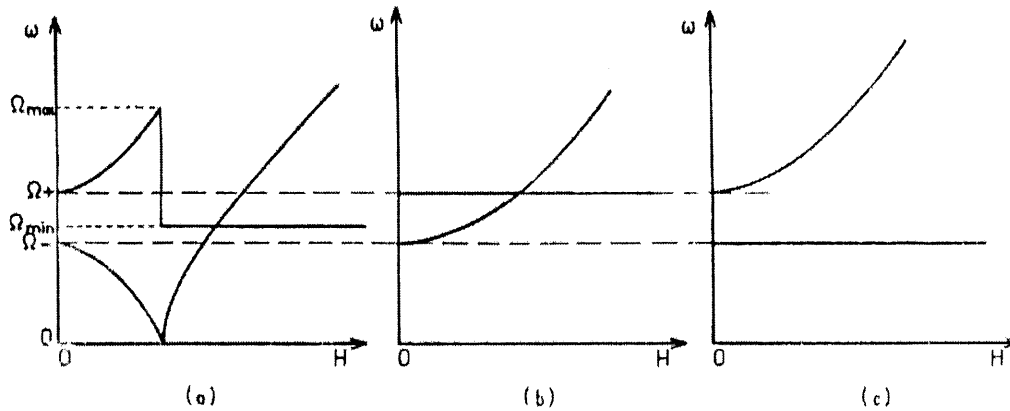


figure 9

Dépendance en champ des fréquences de résonance antiferromagnétique, (a) quand le champ est selon l'axe facile, (b) quand le champ est le long de l'axe intermédiaire, (c) quand le champ est selon l'axe dur (Coulon et al.).

2.2.3 Cavité hyperfréquence.

Les cavités utilisées sont des cavités rectangulaires ($1,25 \times 2,54 \times 0,77 \text{ cm}^3$) résonant selon le mode TE_{102} et ayant une fréquence centrale d'environ 16,8 MHz. La figure 10 nous montre la configuration des champs électrique et magnétique de la cavité. Avec le choix de cette cavité, on peut donc aisément découpler les composantes électrique et magnétique du mode stationnaire (là où le champ magnétique est maximum, le champ électrique est nul). De plus, pour éviter les problèmes dus aux réflexions parasites, nous travaillons en transmission plutôt qu'en réflexion. Une tige de quartz traverse le résonateur sur toute sa longueur. C'est sur cette tige que l'échantillon est placé.

Pour effectuer les mesures de résonance, l'échantillon doit être placé en champ magnétique maximum. Il est donc collé sur la tige de quartz que l'on peut déplacer axialement à l'aide d'une vis micrométrique.

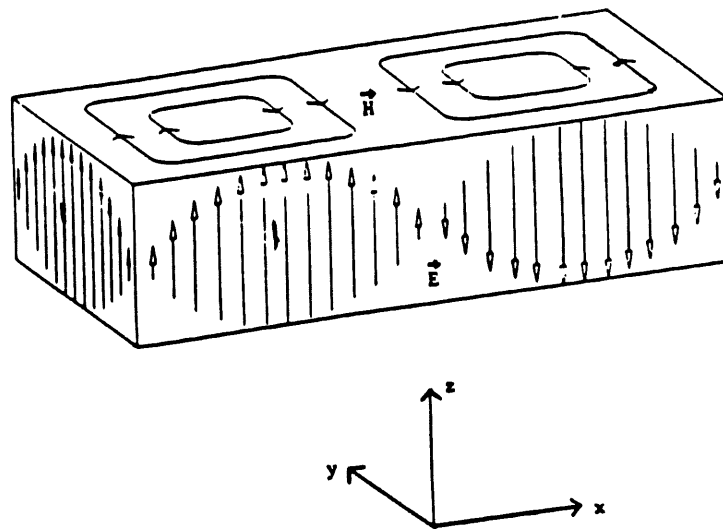


figure 10

Configuration des champs dans la cavité. (Guy Quirion, thèse)

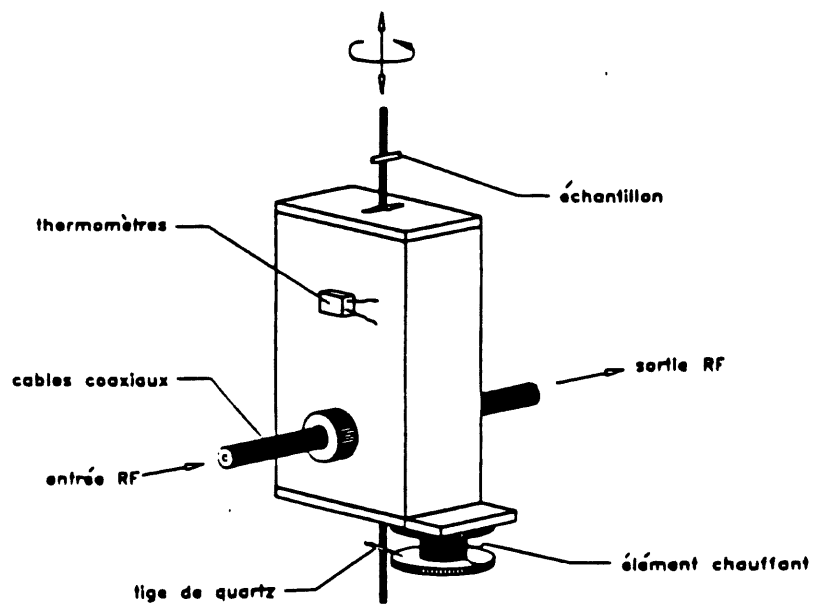


figure 11

Résonateur hyperfréquence. (Guy Quirion, thèse)

2.2.4 Appareillage.

Le schéma du montage est présenté à la figure 12.

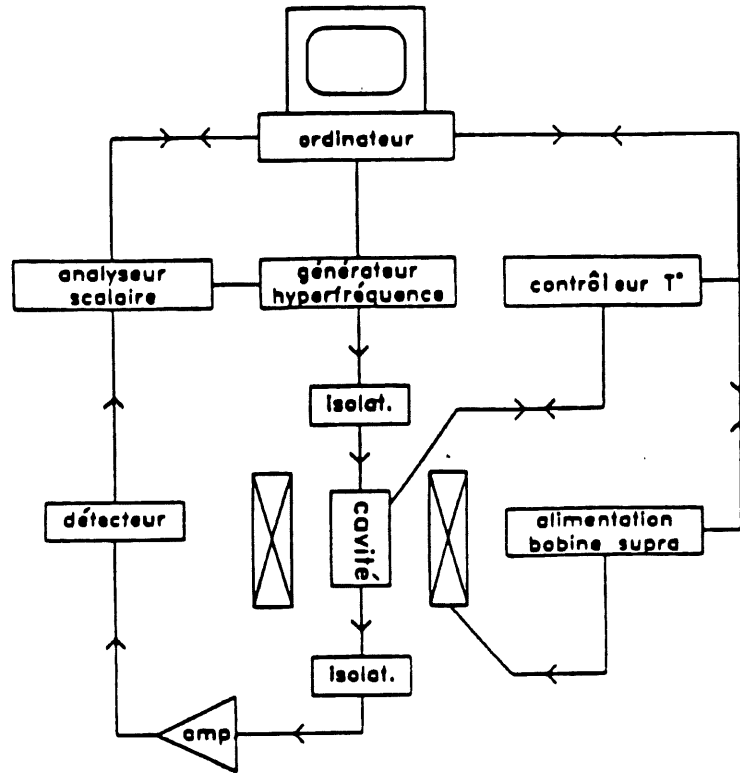


figure 12

Montage expérimental hyperfréquence. (Guy Quirion, thèse)

Un synthétiseur hyperfréquence (HP 8340B) de résolution élevée (3 Hz) sert de source de fréquence et permet un balayage précis autour de la fréquence de résonance. Le signal radiofréquence de ce générateur est amené à la cavité par l'intermédiaire de câbles coaxiaux dont les positions d'entrée et de sortie dans la cavité ont été choisies de manière à engendrer le mode stationnaire TE_{102} par effet d'antenne. Le signal de sortie de la cavité traverse un amplificateur (HP 8349B) puis est recueilli par un détecteur de puissance (HP 85025B) avant d'être envoyé dans un analyseur scalaire (HP 8757A). Avec l'analyseur, on obtient directement la puissance

transmise en fonction de la fréquence, c'est-à-dire la courbe de résonance de la cavité. L'analyseur possède des fonctions permettant d'obtenir, à partir de cette courbe de résonance, la fréquence de résonance ainsi que le facteur de qualité. Un ordinateur est interfacé avec tous les appareils et contrôle l'acquisition des données. On peut ainsi obtenir la courbe de résonance en fonction de la température ou du champ magnétique.

2.3 Echantillons.

Les échantillons sont fabriqués à Orsay, au laboratoire de Chimie des Solides, par A. Revcolevschi et G. Dhalenne. Ce sont des monocristaux obtenus à partir de la phase liquide par la technique de la zone flottante.

Ils se présentent sous la forme de cylindres de couleur bleue, transparents, de quelques centimètres de long avec une section elliptique. Comme le cristal a un plan de clivage facile (100), les axes orthorhombiques b et c sont identifiés respectivement comme les petits et grands axes de la section elliptique, la direction perpendiculaire étant l'axe a .

2.4 Système cryogénique.

Les mesures de propagation ultrasonore et de résonance électronique de spin sont réalisées à basse température. Pour ce faire, nous utilisons un cryostat de la compagnie American Magnetics Inc. contenant une bobine supraconductrice de NbTi pouvant produire un champ de 10 Teslas à une température de 2 K. Le champ présente une homogénéité de 0,1% sur une sphère de 1 cm de rayon dans la région centrale où est placé l'échantillon. Dans le laboratoire de Jean Beerens, nous avons aussi utilisé un cryostat contenant une bobine supraconductrice qui nous a permis de réaliser des mesures en champ magnétique jusqu'à 14 T. Les échantillons sont placés à

l'extrémité d'une canne de mesure qui est introduite dans le vase. Pour diminuer la consommation d'hélium, et pour permettre une meilleure stabilisation de la température, la canne n'est pas directement en contact avec le bain. Comme on le voit sur la figure 13, la canne est insérée dans une chaussette qui l'isole du bain. A l'aide d'une microvalve et du système de pompage, on règle le débit d'hélium qui rentre dans la chaussette pour refroidir l'échantillon.

Le porte-échantillon, les thermomètres et les éléments chauffants sont placés dans une bouteille scellée dans laquelle on instaure une pression d'hélium, qui sert de gaz d'échange, de une atmosphère pour les mesures ultrasonores ou de trente torrs pour les mesures de résonance. Les thermomètres utilisés sont de plusieurs types: une diode au silicium très précise lors des mesures en champ magnétique nul, une capacité ou une résistance au carbone amorphe (carbon glass) pour les mesures en champ magnétique. La capacité et la résistance sont préalablement étalonnées à l'aide de la diode.

Les thermomètres et les éléments chauffants sont contrôlés par un contrôleur de température Lakeshore Cryotronics DRC 93C.

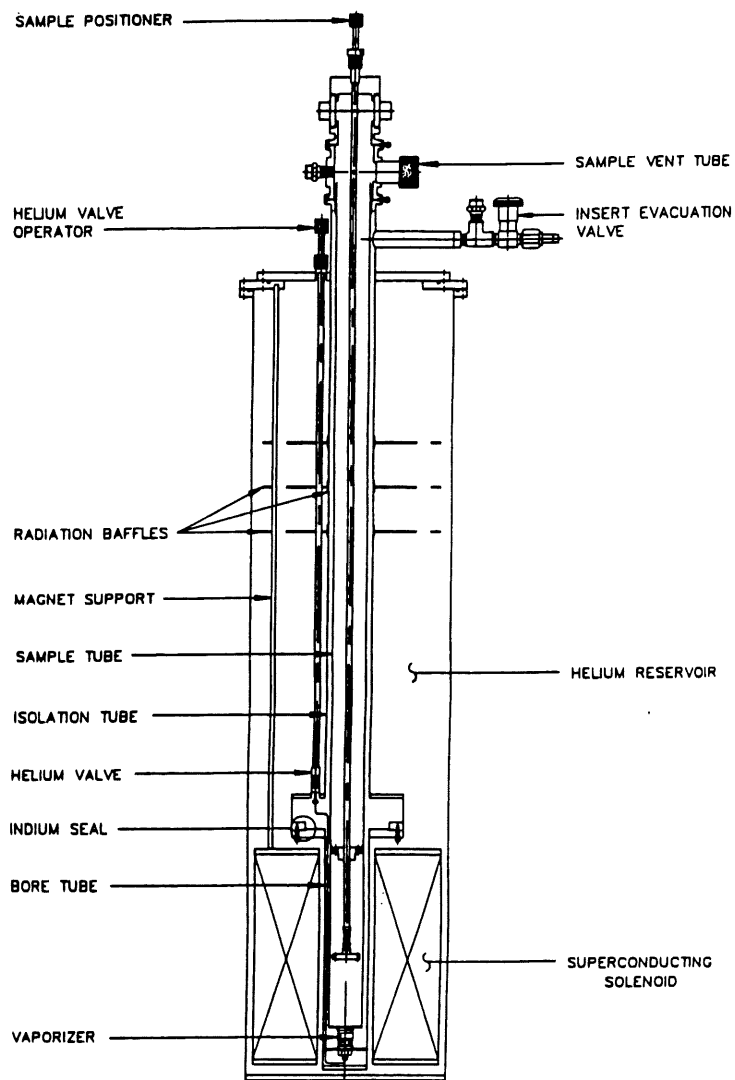


figure 13
Système cryogénique.

CHAPITRE III

MESURES ULTRASONORES

Les mesures ultrasonores ont été réalisées sur quatre échantillons de CuGeO_3 dopés à 0,6-0,7 %, 1,5-1,6 %, 3,2%, et à plus de 5% de zinc. Nous avons choisi la direction c comme direction de propagation des ondes ultrasonores. Ce choix a été fait à la lumière des mesures réalisées précédemment sur des échantillons dopés au Si ou non dopés (Poirier et al., 1994-1995), et qui montraient que les effets pour cette direction de propagation sont les plus spectaculaires et les plus importants. Deux types de mesures ont été effectuées: à température constante en balayant en champ magnétique et à champ constant en balayant la température. De plus, ces mesures ont été faites pour trois directions du champ appliqué, soit parallèlement à a , b , et c . En suivant les anomalies sur les courbes de vitesse et d'atténuation ultrasonores, nous avons pu tracer les diagrammes de phase magnétique des quatre composés.

3.1 Définition des transitions

Nous avons dû établir un critère pour le choix de nos points de transition étant donnée la nature continue des anomalies observées. Nous l'avons fixé comme étant le point où la vitesse connaît sa variation maximale (maximum de la dérivée). En effet, pour notre système, une transition de phase se traduit par un changement d'ordre. On peut donc raisonnablement penser

qu'une telle modification de l'ordre va se traduire sur les propriétés physiques, et en particulier sur la valeur des constantes élastiques, par une variation maximale.

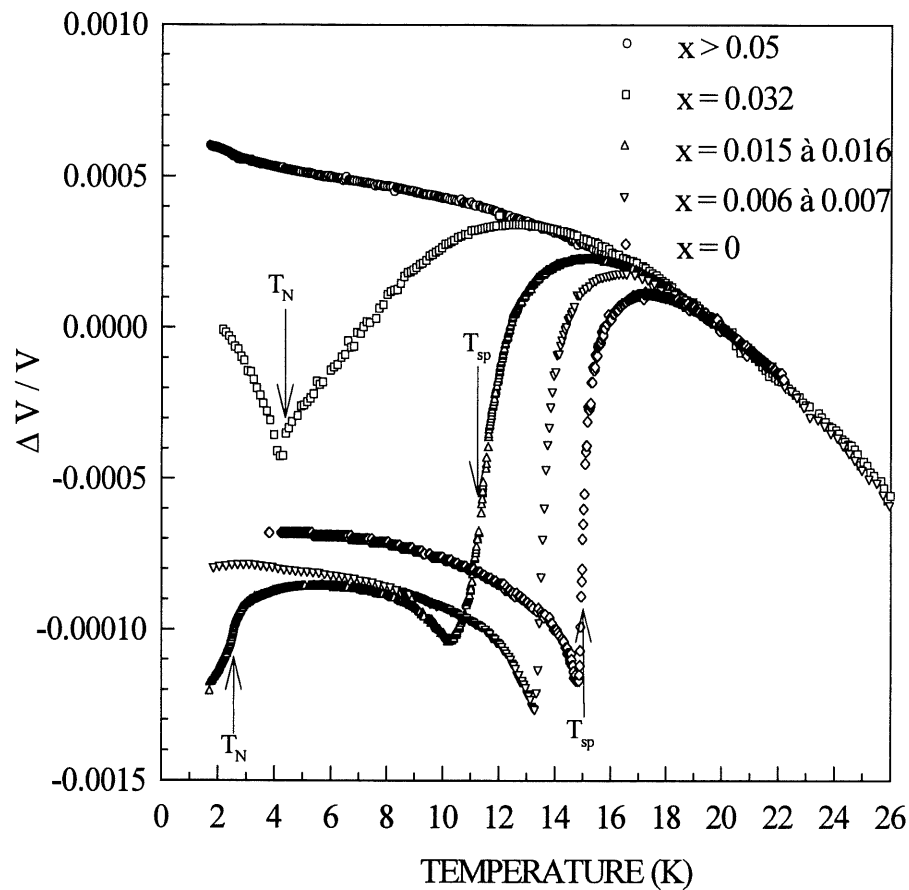


figure 14

Courbes de la variation de la vitesse en fonction de la température pour le $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ en champ nul.

Nous aurions aussi pu choisir de travailler à partir des courbes d'atténuation. Cependant, les anomalies observées sur ces courbes étant moins caractéristiques et moins reproductibles (forme

et amplitude dépendantes de la fréquence), nous ne nous y attarderons pas dans cet exposé. Nous les avons tout de même utilisées pour confirmer ou préciser les points obtenus sur les vitesses.

La figure 14 nous montre la variation de la vitesse en fonction de la température pour les différentes concentrations étudiées, en champ nul. Des exemples de températures de transitions sont indiqués par les flèches. On peut constater que les anomalies sont très bien définies sur la vitesse ultrasonore, tant en forme qu'en amplitude, et que l'on peut les suivre facilement.

Si l'on s'attarde maintenant sur la forme des transitions, on identifie clairement la première transition sur les courbes de vitesse pour un dopage de 0 %, 0,6 % et 1,5 % comme étant spin-Peierls (U-SP). La dépendance en température de la vitesse après la transition est typique de celle d'un paramètre d'ordre pour la phase spin-Peierls (Poirier et al., 1995(c)). La nature de la deuxième transition a été déterminée comme spin-Peierls \rightarrow antiferromagnétique à trois dimensions (SP-AF), par analogie avec les mesures réalisées sur le CuGeO_3 dopé au Si et avec les résultats de susceptibilité de Hase et al. (1995).

Nous avons reporté nos points de transitions sur le diagramme de phase de la température en fonction de la concentration donné par Hase et al. (1993). Nos points concordent très bien, confirmant la justesse de notre choix (figure 15).

Nous avons utilisé le même critère pour le choix des points de transition sur les courbes de variation de la vitesse en fonction du champ appliqué (voir par exemple la figure 19 pour l'effet du champ sur la vitesse de propagation).

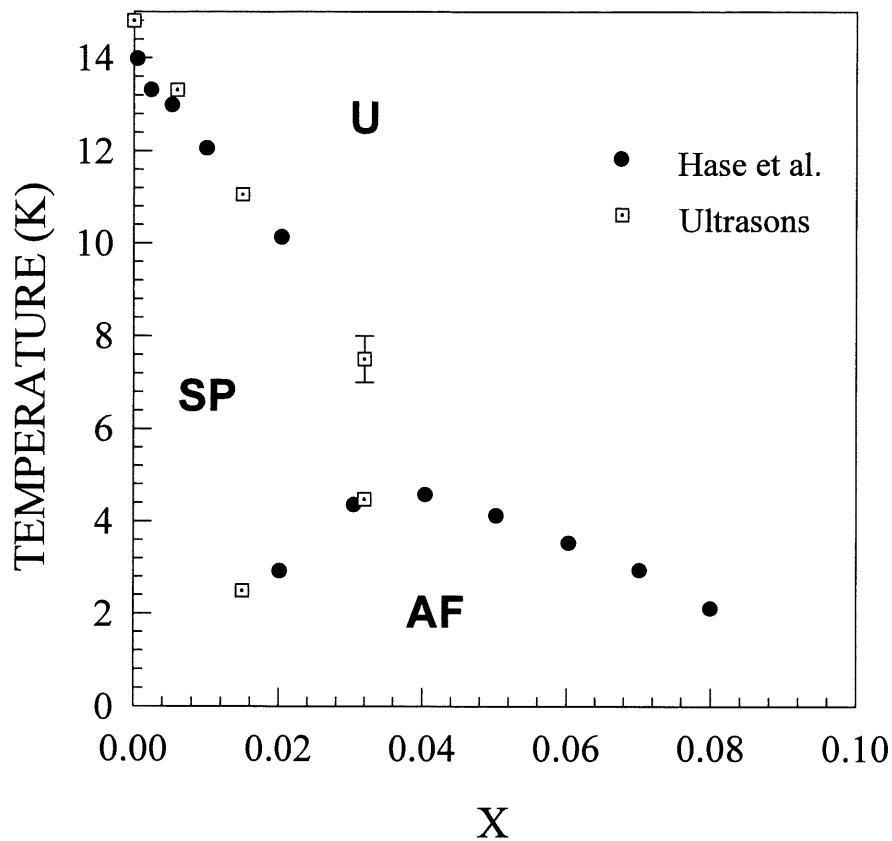


figure 15

Diagramme de phase pour le $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$.

3.2 Diagramme de phase magnétique pour un dopage de 0,6 % de Zn.

Ce diagramme est présenté à la figure 16.

Il est très proche du diagramme obtenu pour le composé pur. Nous retrouvons les mêmes phases, à savoir, paramagnétique U, spin-Peierls SP, magnétique M. La transition U-SP en champ nul à lieu à 13,3 K conformément au diagramme de phase tracé par Hase et al. (fig. 15), au

lieu de 14,8 K pour le composé pur. La ligne de transition U-SP est typique des composés SP: T_{sp} décroît de façon quadratique avec l'augmentation de la valeur du champ, et la transition est du second ordre. La transition U-M a aussi le même comportement que dans le composé pur. La transition SP-M a lieu pour un champ critique $H \approx 11,5$ T un peu plus faible que dans le cas du composé non dopé, mais son caractère du premier ordre est très marqué, notamment vers les basses températures où l'on observe une hystérésis de presque 1 T à 2,5 K.

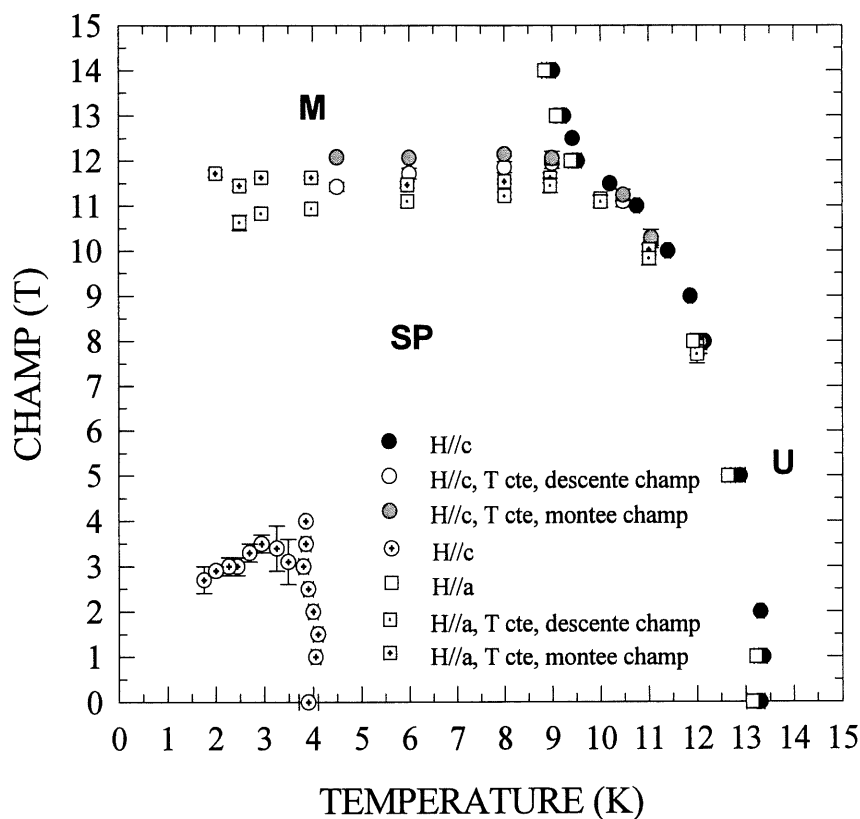


figure 16

Diagramme de phase du CuGeO_3 dopé à 0,6-0,7 % de Zn.

Nous n'avons pas représenté les points pour le champ appliqué dans la direction b , le comportement étant le même qu'avec le champ selon a . Le décalage entre T_{sp} pour H parallèle à a et T_{sp} pour H parallèle à c est autant dû aux incertitudes expérimentales qu'à une différence dans les facteurs g . En effet, le décalage existant en champ nul ne s'explique que par une incertitude sur la température absolue de l'échantillon lors de mesures dans des configurations différentes (les contacts thermiques des thermomètres avec l'échantillon ne sont pas identiques).

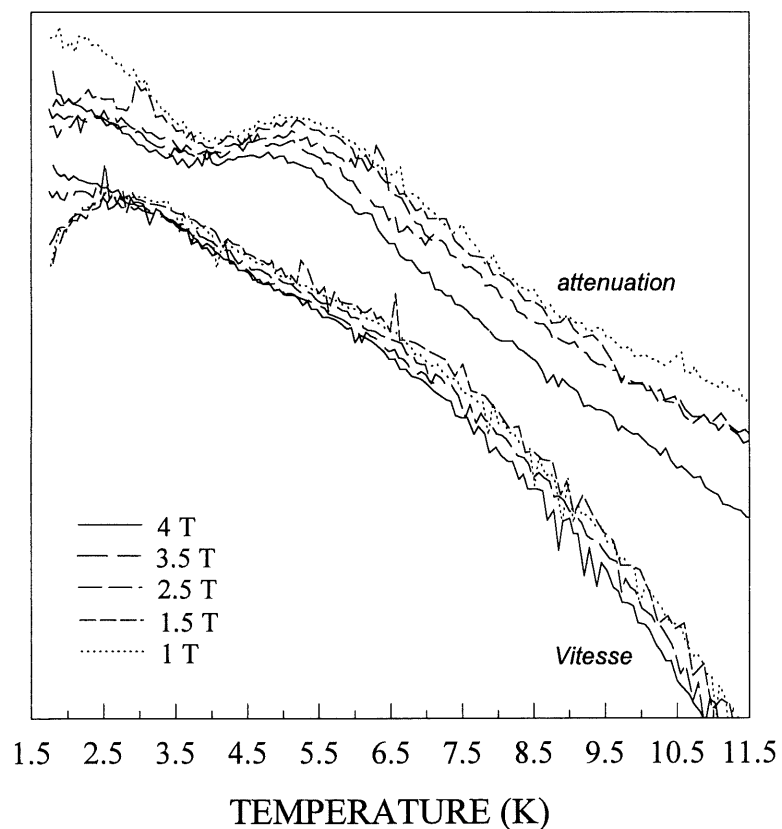


figure 17

Anomalies à basses températures et bas champs sur les mesures ultrasonores du composé dopé à 0,6-0,7 % de Zn.

Par contre, lors de la transition SP-M, la différence entre les champs critiques suivant les deux directions du champ est une marque de l'anisotropie du système.

Nous avons observé une anomalie supplémentaire à basse température et bas champ pour les trois directions du champ appliqué, mais nous ne l'avons représentée que pour la direction H parallèle à c . Cette anomalie est caractérisée par un durcissement sur la vitesse et un minimum sur l'atténuation (figure 17). Son amplitude est très faible comparativement aux anomalies observées pour les autres transitions. Par sa forme et son amplitude, elle peut être rapprochée de la transition observée par Poirier et al. (1995(a)) sur le composé pur dans la phase **SP** pour un champ de 8 T. Cependant, les mesures de RSE (voir chapitre IV) n'ont pas apporté de précision quant à la nature de cette transition.

On remarque aussi un ramollissement de la vitesse vers 2,5 K qui est sûrement dû à la présence de la phase **AF** à plus basse température. En effet, d'après le diagramme de la figure 15, pour un dopage de 0,6 % de Zn, la phase **AF** devrait apparaître vers 1 K. De plus, la forme de cette anomalie sur la vitesse est semblable à celles observées pour la transition SP-AF pour les échantillons avec un dopage supérieur.

3.3 Diagramme de phase magnétique pour un dopage de 1,5 % de Zn.

Ce diagramme (figure 18) montre une grande richesse de phases. On peut le rapprocher du diagramme établi pour le composé dopé à 0,7 % de Si (figure 3). Nous retrouvons la phase **U**, la phase **SP** et la phase **AF**. En champ nul, T_{sp} est encore abaissée par rapport au composé dopé à 0,6 %. Sa valeur, 11,05 K, est cohérente avec celle trouvée par Hase et al. (figure 15). La forme de la frontière U-SP est celle attendue, c'est-à-dire une diminution de T_{sp} de façon quadratique

avec l'augmentation du champ. Nous constatons l'apparition d'une phase **AF** à basse température. En champ nul, $T_N = 2,5$ K, ce qui rejoint la valeur de Hase et al. (1993(b)). Cependant, contrairement au diagramme obtenu pour le système dopé au Si, la pente de la ligne de transition SP-AF est négative pour des champs allant jusqu'à 7 T avant de s'incurver pour retrouver une valeur positive. La phase **AF** est clairement identifiée par la présence d'une transition "spin-flop" à un champ de 0,62 T pour 1,75 K, lorsque le champ est appliqué selon l'axe *c* (figure 19).

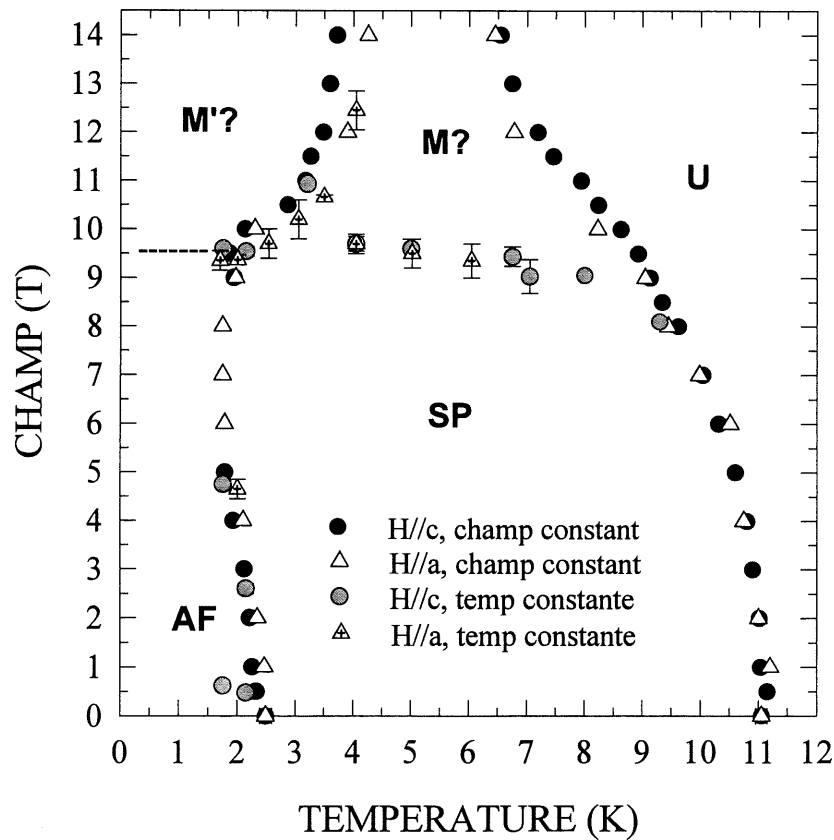


figure 18

Diagramme de phase du CuGeO_3 dopé à 1,5-1,6 % de Zn.

Cette transition, qui n'apparaît pas pour les autres directions du champ (figure 20), sera discutée en détail dans le cas du composé dopé à 3,2 % (paragraphe 3.4).

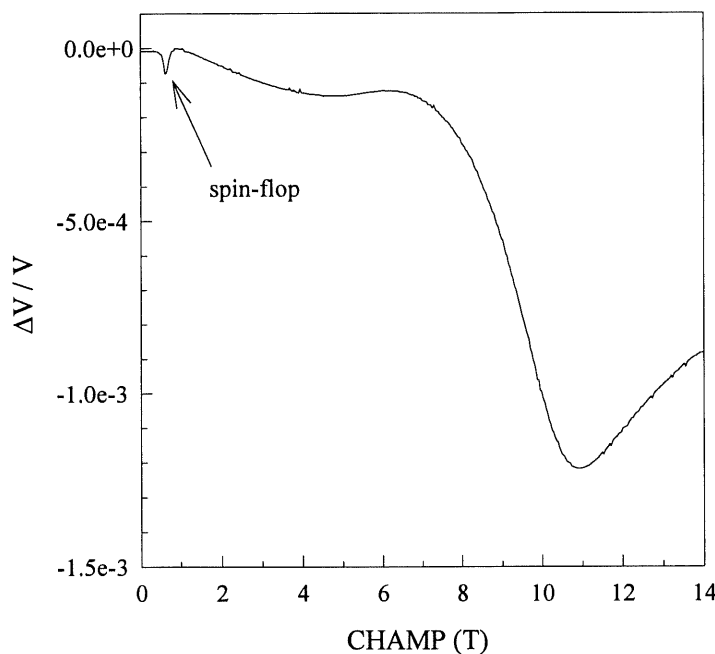


figure 19

Variation de la vitesse en fonction du champ pour $H//c$ à 1,75 K.

A champ élevé, entre 9 et 10 T, apparaît une frontière qui n'est pas présente sur le diagramme du composé dopé au Si. Sur ce diagramme, en effet, les lignes de transitions U-SP et SP-AF se rejoignent sans qu'apparaisse de transition au-dessus de la phase SP. Dans notre cas, la jonction de ces lignes ne se fait pas dans le domaine de champ magnétique étudié. La phase ainsi définie, située à gauche de la phase U et au-dessus de la phase SP pourrait être la phase M. En effet, la ligne U-M présente les caractéristiques de celles observées sur les diagrammes où la phase M a été identifiée et la transition SP-M est du premier ordre, avec une hystérésis de plus en

plus grande à mesure que l'on abaisse la température (figure 20). Cependant, la ligne qui sépare la phase **SP** de la phase **AF** se prolonge au-delà de 9 T. De même, la ligne séparant la phase **SP** de la phase **M** semble vouloir se prolonger à plus basse température (figure 20, courbe 1,7 K), au-dessus de la phase **AF**. Il semblerait donc que la nature de la phase **M** soit différente suivant que l'on passe de **SP** à **M** (**M'**?), ou de **AF** à **M** (nouvelle phase **M'**?).

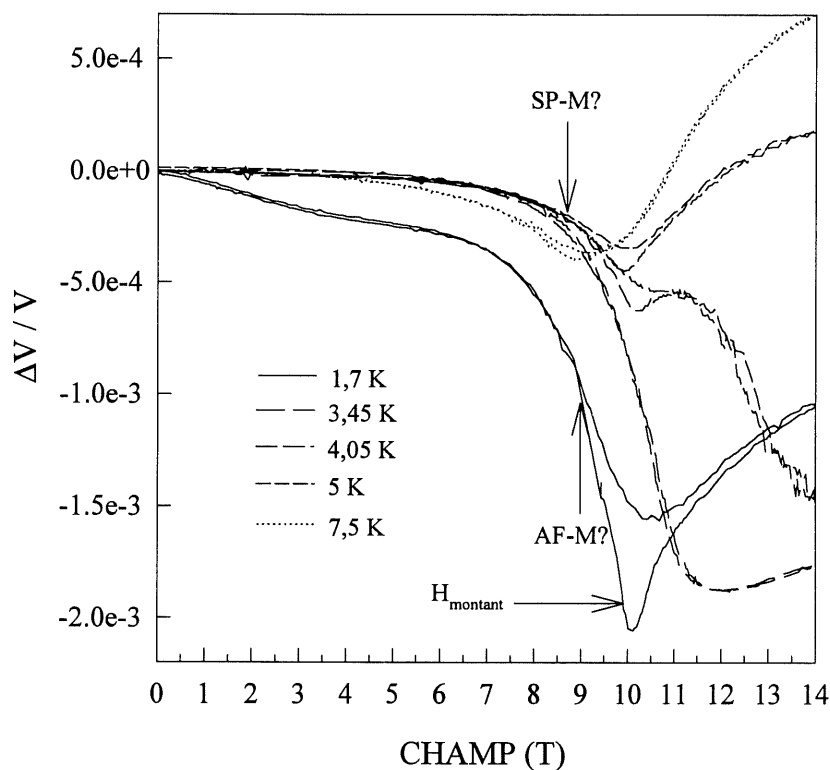


figure 20

Variations de la vitesse en fonction du champ H parallèle à a , pour différentes températures.

3.4 Diagramme de phase magnétique pour un dopage de 3,2 % de Zn.

Comme nous pouvons le voir à la figure 21, pour cette valeur du dopage, le diagramme de phase magnétique a très nettement évolué par rapport à ceux obtenus pour des valeurs du dopage plus faibles.

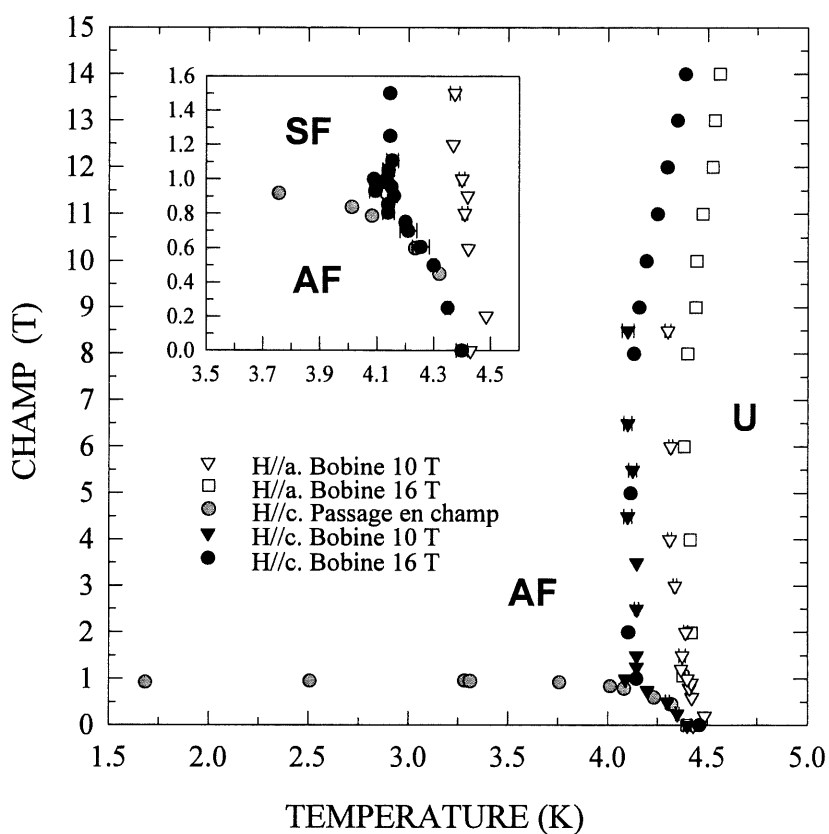


figure 21

Diagramme de phase du CuGeO_3 dopé à 3,2 % de Zn.

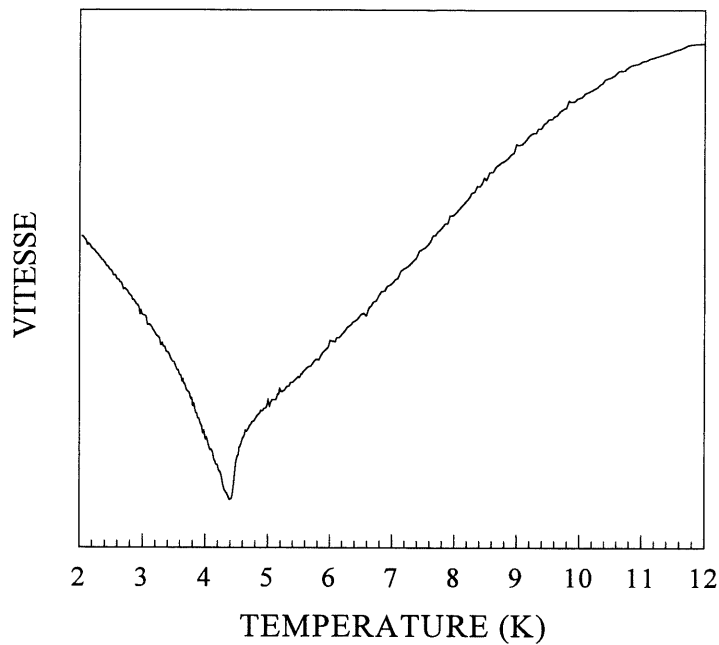


figure 22

Variation de la vitesse en fonction de la température pour $H = 0$ T, pour l'échantillon dopé à 3,2% de Zn.

La principale caractéristique de ce diagramme est la disparition de la phase **SP**. Nous observons tout de même une anomalie sur les courbes de vitesse en fonction de la température, consistant en une rupture de pente vers 8 K (figure 22), et qui pourrait provenir de la transition spin-Peierls, par comparaison avec les courbes obtenues pour un dopage de 1,5 %. Cependant, cette anomalie qui disparaît rapidement en champ magnétique est trop faible pour nous permettre de définir une transition de phase. De plus, cette absence est cohérente avec les mesures de susceptibilités de Hase et al., qui constatent une disparition de la phase **SP** pour un dopage de Zn supérieur à 3 %, ainsi qu'avec les résultats de Renard et al. qui montrent la disparition de cette

phase pour un dopage en Si supérieur à 1,5 %. La seule approche théorique réalisée jusqu'à présent pour le CuGeO_3 dopé (Lu, Su et Yu; voir paragraphe 1.3.3) prédit une disparition de la phase **SP** pour un dopage au Zn de l'ordre de 10 %. D'un point de vue quantitatif, cette prédiction n'est pas confirmée par nos mesures, cependant, du côté qualitatif, nos résultats confirment la disparition de cette phase pour de faibles valeurs du dopage.

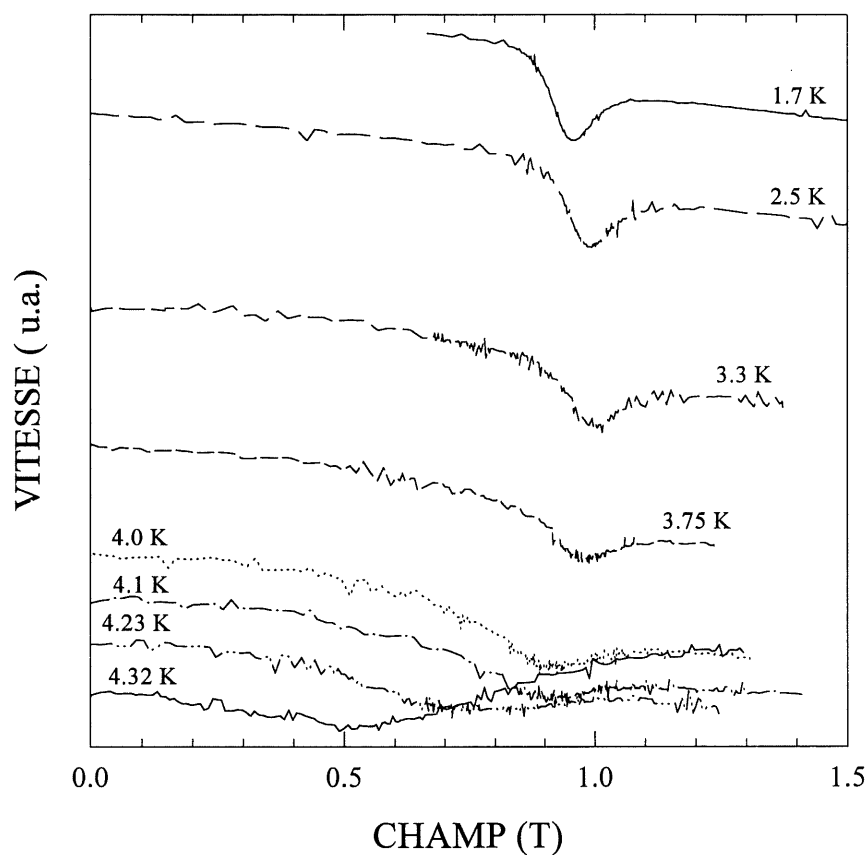


figure 23

Courbes de vitesse en fonction du champ H/c , pour l'échantillon dopé à 3,2 % de Zn.

Il est à noter cependant que les récentes mesures de diffusion de neutrons réalisées par Sasago et al. (1996) montrent par contre la persistance de la transition spin-Peierls jusqu'à au moins 6 % d'ions Zn^{2+} , et pour une température T_{sp} qui ne descend pas sous 10 K.

Les autres phases **U** et **AF** sont clairement identifiées. La phase **M** (ou **M'**) n'apparaît pas dans notre plage de champ magnétique. La frontière entre **U** et **AF** est pratiquement verticale jusqu'à 8 T avant de s'incurver nettement vers la droite pour des champs supérieurs. Ce comportement pourrait être rapporté à la présence de la phase **SP** qui tirerait la frontière vers la droite.

Un autre fait saillant de ce diagramme est la forte anisotropie magnétique qui apparaît lorsque le champ est parallèle à c . Alors que T_N est la même pour un champ parallèle à a ou à b (non représenté), on remarque que lorsque H est parallèle à c , T_N diminue rapidement de 0 à 1 T, passant de 4,4 K à 4,1 K.

Pour des champs supérieurs, T_N suit le même comportement que lorsque le champ est orienté dans les autres directions, mais avec une différence de 0,3 K. Ce déplacement de T_N est dû à l'apparition d'une phase "spin-flop" (figure 23) pour les basses températures et pour des valeurs du champ supérieures à 0,95 T. Tout comme cela arrive dans le composé dopé au Si, dans le composé dopé au Zn, la phase **AF** a un axe d'aimantation facile le long de la chaîne et lorsque le champ devient supérieur à 0,95 T pour des températures inférieures à 4,1 K, les spins tournent et s'alignent dans une direction perpendiculaire.

L'insertion de la figure 21 nous montre le point critique. Il est difficile de le définir précisément expérimentalement du fait des nombreuses fluctuations engendrées par la proximité

entre les trois phases. Il se situe à une température comprise entre 4,1 et 4,2 K et un champ d'environ $0,9 \pm 0,05$ T.

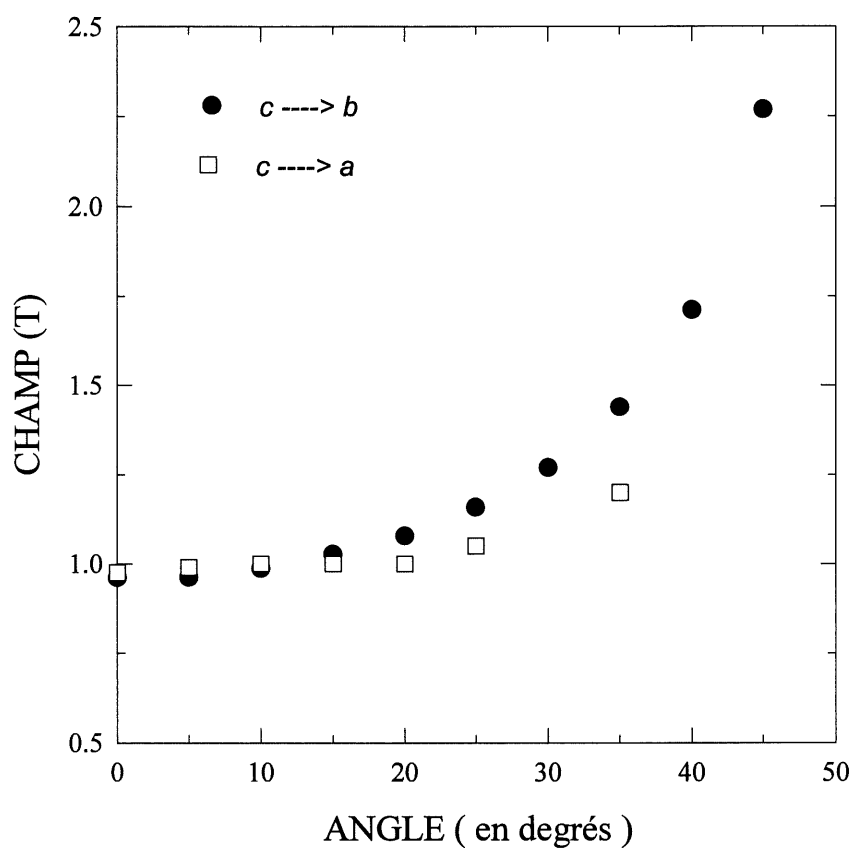


figure 24

Dépendance angulaire du champ "spin-flop", à 2,3 K.

Nous avons réalisé une expérience supplémentaire afin de mieux déterminer la nature de la phase antiferromagnétique "spin-flop". Nous avons étudié, à l'aide d'un montage ultrasonore permettant de faire varier la direction du champ magnétique de c vers b et de c vers a , la dépendance du champ "spin-flop" en fonction de l'angle à une température de 2,3 K. Les résultats

sont présentés à la figure 24. On constate que pour le champ allant de c vers a , la valeur du champ «spin-flop» reste bloquée à 0,95 T jusqu'à un angle de 20° , puis augmente faiblement jusqu'à 1,2 T pour un angle de 35° , valeur au-delà de laquelle le phénomène est perdu sur les courbes expérimentales. Pour le champ tournant vers la direction b , la valeur du champ "spin-flop" reste de 0,95 T seulement jusqu'à 10° , avant d'augmenter de plus en plus rapidement jusqu'à atteindre 2,3 T pour un angle de 45° , angle au-delà duquel la caractéristique de cette transition disparaît. Ces résultats mettent en évidence l'existence d'un axe difficile d'aimantation le long de la direction b , ce que les résultats de résonance antiferromagnétique confirment (voir chapitre IV). Cependant, ce phénomène n'est pas aussi marqué que pour le composé dopé au Si pour lequel le champ «spin-flop» lorsque l'on va de c vers a ne varie pas du tout avant que le phénomène ne disparaisse (Poirier et al., 1995(b)).

3.5 Le CuGeO_3 dopé à plus de 5 % de Zn.

Pour ce composé, nous n'avons pas tracé de diagramme de phase magnétique. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 25, il n'apparaît plus d'anomalies caractéristiques des transitions U-SP ou U-AF sur la vitesse, c'est-à-dire un ramollissement précédant les transitions. Cependant, nous observons un durcissement pour des températures inférieures à 5 K, et pour les trois directions du champ appliqué. Ce durcissement s'atténue progressivement avec l'augmentation du champ, pour disparaître lorsque celui-ci dépasse 8 T.

Si l'on regarde la figure 15, ce durcissement peut être lié à la présence de la frontière U-AF tracée par Hase et al. pour des dopages supérieurs à 5 % de Zn et des températures inférieures à 4 K. Cependant, la forme de l'anomalie que l'on observe pour cet échantillon est différente de celles

obtenues pour la transition AF dans les autres échantillons. La transition qui correspond à l'anomalie que l'on voit sur cet échantillon ne semble pas être de la même nature que précédemment.

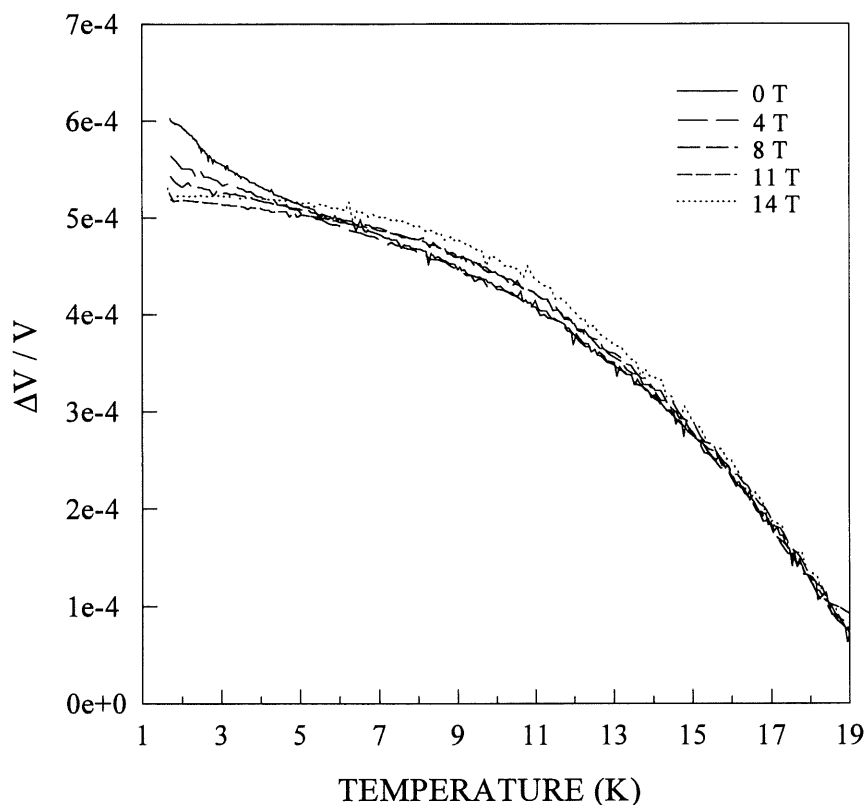


figure 25

Courbes de vitesse en fonction du champ $H//c$ pour le CuGeO_3 dopé à plus de 5 % de Zn.

La technique de propagation ultrasonore nous a donc permis de tracer avec beaucoup de précision les diagrammes de phases magnétiques des composés CuGeO_3 dopés à 0,6 %, 1,5 % et 3,2 %. Il apparaît nettement sur ces diagrammes que la transition spin-Peierls se déplace vers les basses températures avec l'augmentation du dopage, jusqu'à disparaître pour un dopage d'environ

3,2 %. Nous avons aussi observé l'apparition d'une phase antiferromagnétique à trois dimensions que nous avons identifiée grâce à la présence d'une transition «spin-flop» lorsque le champ est appliqué selon l'axe facile d'aimantation c . Pour des champs élevés, nous constatons aussi une influence importante du dopage sur les phases présentes. Enfin, nous avons relevé des anomalies sur les courbes de vitesse et d'atténuation ultrasonores qui sont peut-être reliées à de nouvelles phases, mais dont la nature n'a pu être identifiée

CHAPITRE IV

MESURES DE RESONANCE DE SPIN ELECTRONIQUE

Nous avons effectué des mesures de RSE de 20 K à 1,7 K. Ainsi, nous avons pu discerner deux types de résonance: une résonance paramagnétique électronique, dans les phases **U** et **SP**, et une résonance antiferromagnétique dans la phase **AF**. Chacune de ces résonances nous apporte des informations caractéristiques sur le matériau étudié: la connaissance du facteur gyromagnétique g et une idée de la susceptibilité, par exemple, pour la RPE, la température de Néel, la valeur du champ «spin-flop» et les valeurs des constantes d'anisotropie dans le cas de la résonance antiferromagnétique.

4.1 Résonance paramagnétique électronique.

Nous donnons un exemple des courbes de résonance obtenues pour l'absorption en fonction du champ à la figure 26.

On constate une décroissance de l'amplitude des pics d'absorption ainsi que leur élargissement lorsqu'on diminue la température. Le signal de RPE disparaît finalement en dessous de 4,5 K dans le cas illustré ici, c'est-à-dire lors de la transition SP-AF. Le comportement est le même pour tous les échantillons et pour les trois directions du champ appliqué.

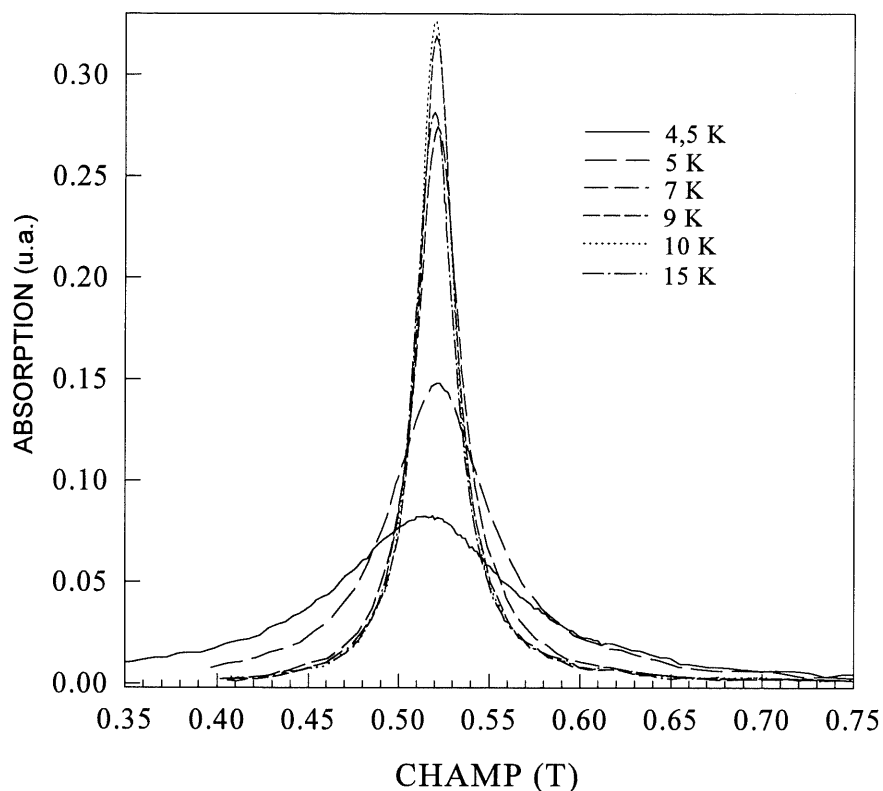


figure 26

Pics de résonance pour l'échantillon dopé à 3,2 % de Zn, avec H//b.

A partir de l'équation 16, on obtient les valeurs du facteur de Landé g pour les trois directions. Les valeurs obtenues, $g_a = 2,17$, $g_b = 2,28$, $g_c = 2,07$ (figure 27) n'évoluent pas en fonction de la valeur du dopage ou de la température, sauf lorsqu'on arrive au voisinage de la transition SP-AF où les facteurs g sont légèrement modifiés avec la modification des champs internes du matériau. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées par Oseroff et al. (1994).

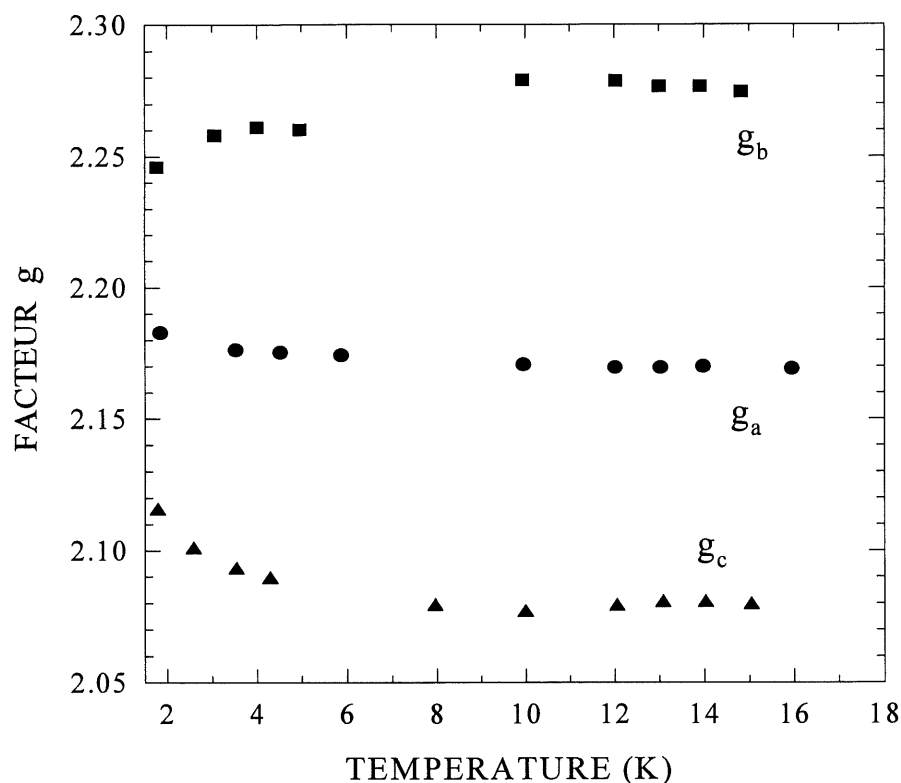


figure 27

Facteurs g pour le composé dopé à 0,5 % de Zn.

Les courbes de RPE nous permettent aussi d'avoir une estimation qualitative de la susceptibilité, celle-ci étant proportionnelle à la surface sous le pic d'absorption. La dépendance de la susceptibilité en fonction de la température pour les différentes valeurs de dopage est présentée à la figure 28. La forme des courbes rejoint celle de Hase et al. (1993(b)). Pour les échantillons dopés à 1,5 et 3,2 %, on voit la décroissance rapide de la susceptibilité, typique d'un comportement antiferromagnétique, à partir des températures $T_N = 2,5$ K et 4,5 K respectivement.

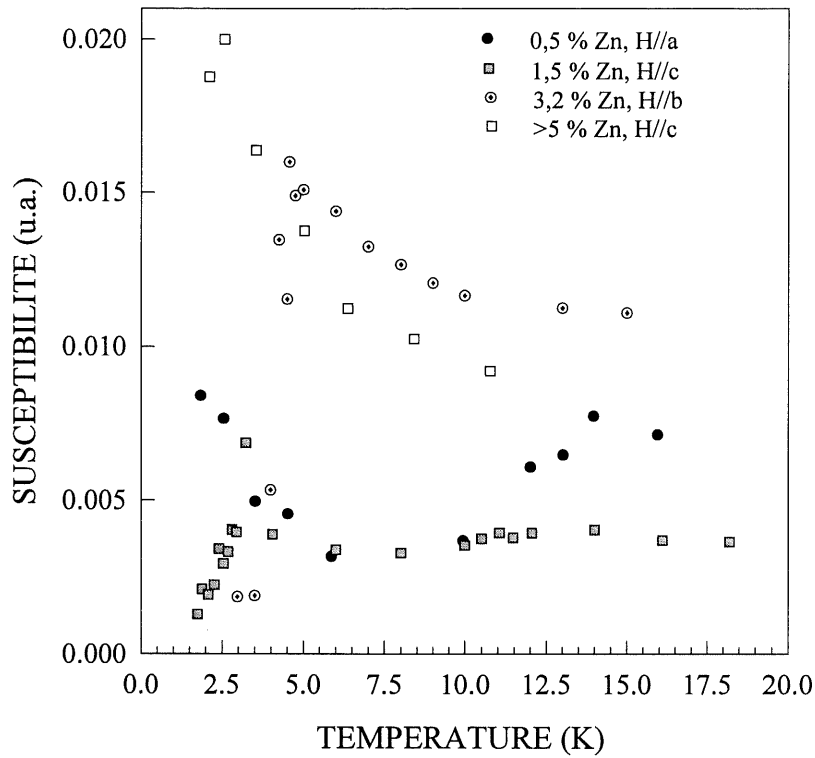


figure 28

Susceptibilité en fonction de la température pour les quatre échantillons, pour différentes directions du champ appliqué.

4.2 Résonance dans la phase antiferromagnétique (AFMR).

Nous allons principalement étudier l'échantillon dopé à 3,2 %. Pour les autres, l'apparition de la phase AF se fait à trop basse température pour que l'on puisse avoir suffisamment de points pour étudier pertinemment la résonance antiferromagnétique.

Un exemple des pics d'absorption à la résonance antiferromagnétique est donné à la figure 29, pour les directions c et a du champ appliqué.

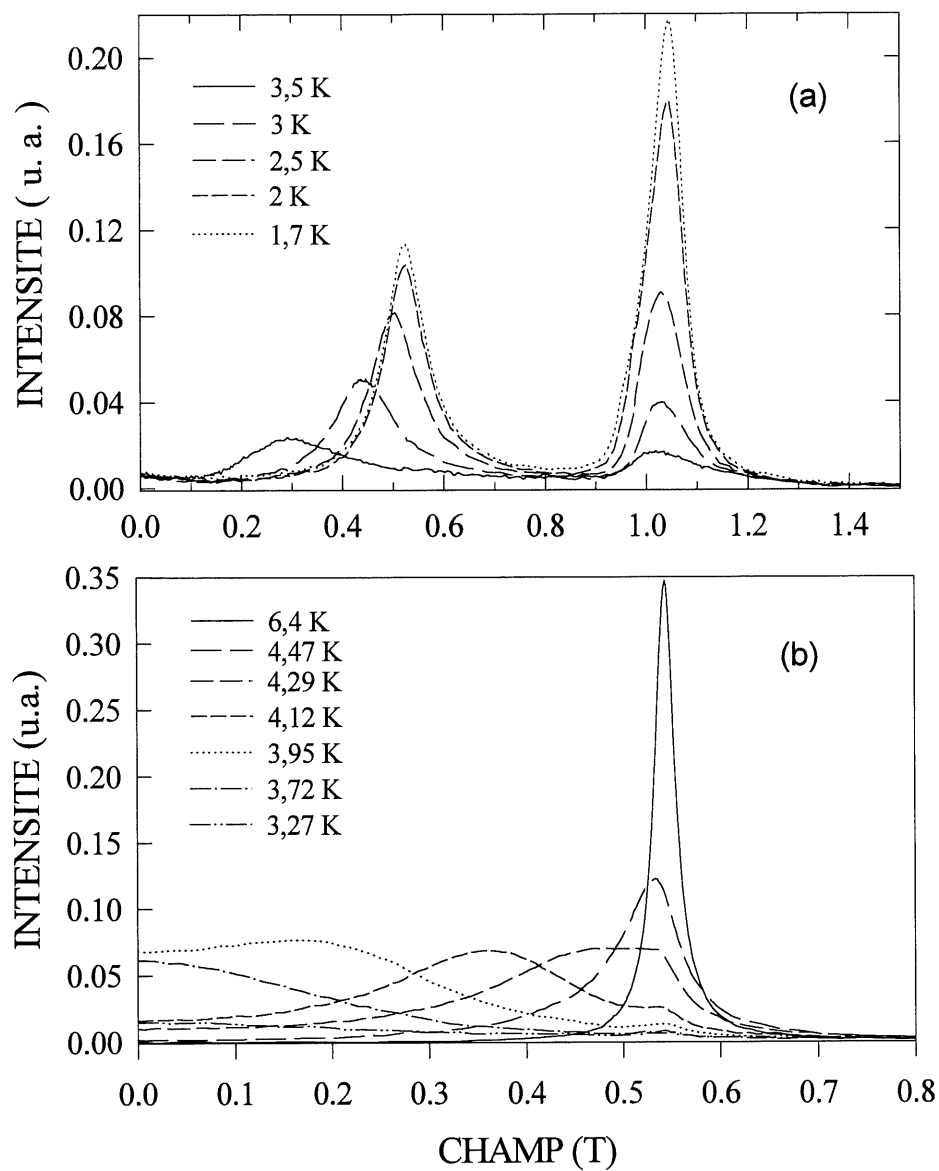


figure 29

Pics d'absorption de AFMR pour un dopage de 3,2 % de Zn. (a) $H//c$; (b) $H//a$.

A partir de ces courbes, nous avons tracé la figure 30 qui nous montre les champs de résonance obtenus dans les trois directions du champ appliqué pour le composé dopé à 3,2 % de Zn. Les symboles blancs indiquent les champs obtenus pour les pics d'absorption correspondant à la RPE. Les symboles colorés en noir ou gris indiquent les champs de résonance obtenus dans la phase antiferromagnétique.

Dans cette phase **AF**, avec le champ orienté selon l'axe c , nous obtenons deux modes de résonance : un à un champ d'environ 1,05 T, très peu dépendant de la température (cercles noir), et l'autre à plus bas champ, qui dépend fortement de la température (cercles gris). Ce dernier disparaît à 3,9 K, température à laquelle un mode de résonance apparaît dans la configuration où le champ est parallèle à a (carrés gris).

Si l'on se reporte à la figure 9, nous voyons que les deux premiers modes s'expliquent à l'aide du diagramme (a) : notre fréquence ω_0 se trouve en dessous de Ω_- et on obtient donc deux valeurs du champ de résonance. En augmentant la température, Ω_- diminue jusqu'à être inférieure à ω_0 , ce qui explique le comportement en température du champ de résonance le plus bas. Lorsque ce mode disparaît, un nouveau mode apparaît avec le champ orienté selon l'axe intermédiaire (diagramme (b)) pour lequel le champ augmente rapidement avec la température. C'est ce mode que nous observons lorsque le champ est selon a . Par contre, aucun mode de résonance n'est observé avec le champ orienté selon l'axe b , ce qui est en concordance avec le diagramme (c). L'axe a est donc l'axe magnétique intermédiaire, et l'axe b l'axe dur dans le CuGeO_3 dopé à 3,2 % de Zn, comme nous l'avons déjà montré au paragraphe 3.4.

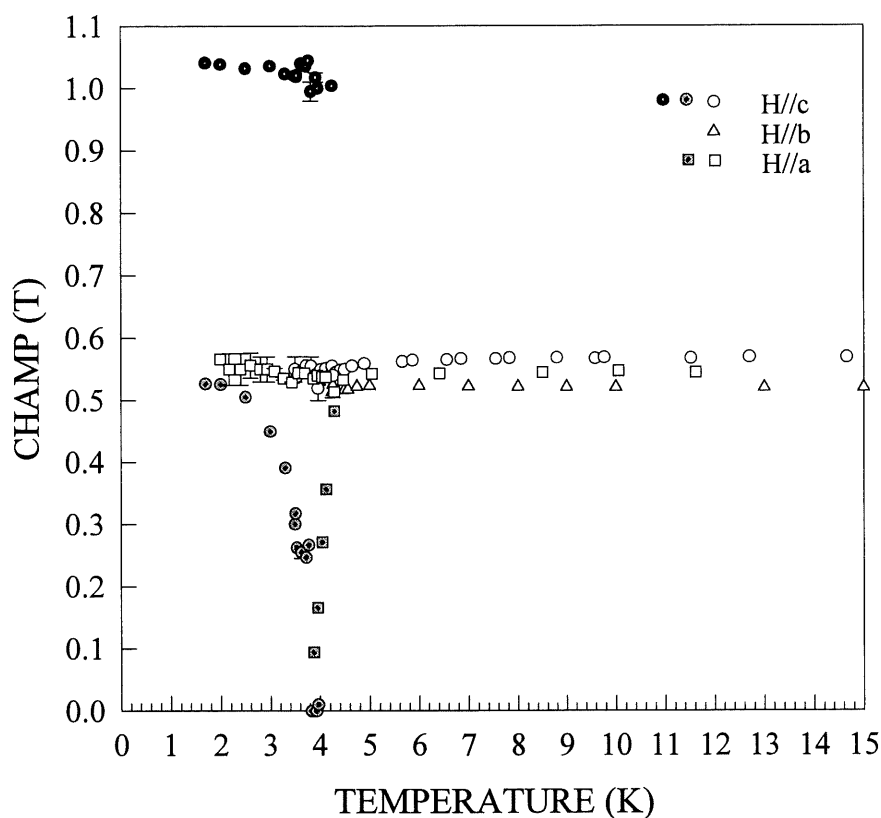


figure 30

Champs de résonance en fonction de la température, pour les trois directions du champ appliqué, pour l'échantillon dopé à 3,2 %

On note la persistance (avec une très faible intensité) du pic de résonance RPE dans la phase **AF** lorsque le champ est le long de l'axe *a*. Cette observation est à rapprocher des récentes études de diffusion de neutrons sur des échantillons de CuGeO_3 dopés qui montrent la coexistence des deux phases, **SP** et **AF**, à basse température. Cependant, la très faible intensité de ce pic et sa disparition pour les autres directions du champ extérieur ne nous permettent pas de conclure nettement dans ce sens. Il se pourrait que nous ne voyions ce pic que lorsque le champ

est orienté selon a du fait de la géométrie de notre échantillon (parallélépipède) et de son orientation dans la cavité pour cette direction du champ externe. Le champ alternatif oscille alors suivant la direction de la longueur de l'échantillon pour laquelle le facteur de désaimantation est le plus faible.

La figure 31 présente le diagramme de Ω_-/γ en fonction de la température, obtenu d'après les approximations données par Coulon et al. (1986).

A basse température:

$$\Omega_-/\gamma \approx \left(\mathbf{H}_h^2 - \frac{\omega_0^2}{\gamma^2} \right)^{1/2} \quad (18)$$

où \mathbf{H}_h est le champ obtenu pour le mode de résonance le plus élevé (cercles noir).

Proche de la température où un mode de résonance apparaît dans la direction a :

$$\Omega_-/\gamma \approx \left(\mathbf{H}_b^2 + \frac{\omega_0^2}{\gamma^2} \right)^{1/2} \quad (19)$$

où \mathbf{H}_b est le champ pour le mode le plus bas (cercles gris). Enfin :

$$\Omega_-/\gamma \approx \left(\frac{\omega_0^2}{\gamma^2} - \mathbf{H}_a^2 \right)^{1/2} \quad (20)$$

lorsqu'on observe la résonance avec le champ parallèle à a (carrés gris). Nous avons par ailleurs rajouté des points obtenus en utilisant une fréquence de 13 Ghz (triangles).

Théoriquement, l'extrapolation de la courbe passant par nos points doit nous donner T_N lorsque $\Omega_-/\gamma = 0$ T, et la valeur du champ spin-flop H_{SF} lorsque $T = 0$ K.

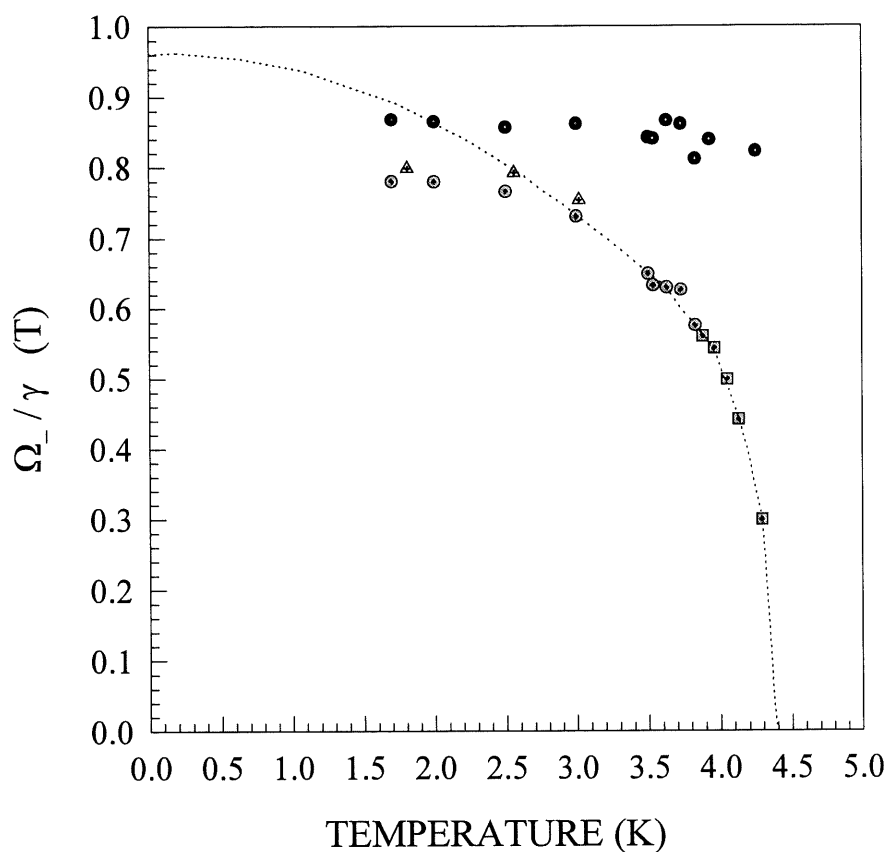


figure 31

Dépendance en température de Ω_-/γ , pour l'échantillon dopé à 3,2 %.

Nous avons tracé en pointillés, de manière indicative, l'allure de la courbe que nous devrions obtenir, en prenant $H_{SF} = 0,96$ T (d'après les mesures ultrasonores). Nous constatons que nous retrouvons bien la température de Néel, $T_N = 4,4$ K, si nous extrapolons nos points expérimentaux en $\Omega_-/\gamma = 0$ T. Par contre, nous voyons une saturation lorsque T tend vers 0 K

pour les points obtenus à l'aide de l'équation (19), à 0,78 T, et pour les points obtenus avec l'équation (18), à 0,86 T, ce qui est très loin du champ spin-flop déterminé par ultrasons. De plus, les points donnés par l'équation (19) devraient tendre à rejoindre les points donnés par l'équation (18) lorsqu'on diminue la température, ce qui n'est pas le cas. Il semble donc que les approximations que nous utilisons pour obtenir Ω_-/γ , qui sont calculées pour des composés antiferromagnétiques sans impuretés, ne sont plus valables à des températures bien inférieures à T_N pour modéliser le comportement de notre matériau.

Pour les échantillons dopés à 1,5 % et à plus de 5 % de zinc, avec le champ orienté le long de l'axe a , nous avons observé le pic de résonance correspondant au mode Ω_- de la figure 9b, confirmant la présence de la phase **AF** à partir de $T_N = 2,5$ K pour $Zn = 1,5$ %, et $T_N = 2,1$ K pour $Zn > 5$ %. Nous n'avons cependant pas pu étudier le mode Ω_- comme précédemment, car nous n'avons pas observé les pics de résonance antiferromagnétique avec le champ parallèle à c dans le domaine de température qui nous est accessible (jusqu'à 1,7 K).

Les mesures de résonance que nous avons réalisées ont donc permis la confirmation de la présence d'une phase **AF** aux basses températures dans les échantillons étudiés, ainsi que la confirmation de ses caractéristiques (température de Néel, axes d'aimantation facile, intermédiaire, et difficile), dans le cas du composé dopé à 3,2 % de Zn.

CONCLUSION

Nous avons tracé les diagrammes de phases magnétiques du composé spin-Peierls CuGeO_3 dopé à 0,6 %, 1,5 % et 3,2 % de zinc grâce à une technique de propagation ultrasonore. Cette technique s'avère être très performante pour identifier des transitions de phases. En effet, les anomalies reliées aux transitions que nous avons étudiées sont caractéristiques et très marquées, tant sur la vitesse que sur l'atténuation ultrasonore. Nous avons pu observer des anomalies sur la variation de la vitesse d'une amplitude l'ordre de 10^{-6} , et ceci, jusqu'à des champs de 14 teslas.

L'effet d'un dopage du composé a ainsi été suivi précisément. Les diagrammes de phases évoluent très vite avec la quantité d'impuretés. Nous avons montré la baisse rapide de la température de transition U-SP avec l'augmentation du dopage, suivi de la disparition de la phase **SP** pour un dopage de l'ordre de 3,2 % de Zn. Dans le cas de l'échantillon dopé à plus de 5 % notamment, nous ne voyons aucune anomalie caractéristique d'une transition **SP**. Cette disparition rapide de la phase **SP** va cependant à l'encontre des derniers résultats de diffusion de neutrons (Sasago et al., 1996). Ceux-ci montrent qu'après une décroissance rapide, la transition spin-Peierls se maintient à une température d'environ 10 K jusqu'à un dopage d'au moins 6 % de Zn.

Ces diagrammes mettent aussi en évidence l'apparition d'une phase antiferromagnétique à trois dimensions, à basse température. Cette phase est clairement identifiée par la présence d'une

transition «spin-flop» lorsque le champ est appliqué dans la direction de l'axe c . Nous avons réalisé des mesures complémentaires de résonance électronique de spin pour mieux caractériser les phases en présence. Dans la phase AF, nous avons effectivement observé une résonance de type antiferromagnétique. Ces mesures de résonance nous ont de plus permis de déterminer que l'axe c est l'axe d'aimantation facile, l'axe a l'axe d'aimantation intermédiaire, et l'axe b l'axe difficile d'aimantation.

La phase **M** qui apparaît à champ élevé dans les diagrammes s'est révélée dépendre elle aussi du dopage. On a constaté une diminution sensible du champ critique d'apparition de cette phase avec l'augmentation du dopage. A partir d'un dopage de 3,2 %, nous avons perdu la trace de l'anomalie reliée à la transition vers cette phase. De plus, il semblerait que la nature de la phase **M** soit différente suivant qu'on l'atteint en venant de la phase **SP** (phase **M**) ou de la phase **AF** (phase **M'**).

D'autres anomalies ont été relevées sur les courbes de vitesse et d'atténuation ultrasonores : dans l'échantillon dopé à 0,6 % de Zn, à bas champ et à basse température; et dans l'échantillon dopé à plus de 5 % de Zn, un durcissement sur la vitesse à une température (environ 2 K) où nous attendions le ramollissement caractéristique de la transition antiferromagnétique. Les mesures de RSE ne nous ont pas donné d'information permettant d'identifier ou de confirmer la présence de nouvelles phases reliées à ces anomalies.

BIBLIOGRAPHIE

S.A. AL'TSHULER et B. KOZYREV, 1964. Electron paramagnetic resonance (Academic press, NewYork et London).

J. C. BONNER et H. W. J. BLOTE, 1982. Phys. Rev. B 25, p 6959.

J. C. BONNER et M. E. FISHER, 1964. Phys. Rev. 135.

J. BRAY, L.V. INTERRANTE, I.S. JACOB, et J.C. BONNER , 1982. The spin-Peierls transition (Extended linear chain compounds, vol. III, Plenum NY).

C. COULON, J. C. SCOTT, R. LAVERSANNE, 1986. Phys. Rev. B 33, p 6235.

M. C. CROSS, 1979. Phys. Rev. B 20, p 4606.

M. C. CROSS et D. S. FISHER, 1979. Phys. Rev. B 19, p 402.

E. DIEULESAINT, D.ROYER, 1974. Ondes élastiques dans les solides, (Masson et Cie, Paris).

M. HASE et al., 1993(a). Phys. Rev. Lett. 70, p 3651; 1993(b). Phys. Rev. Lett. 71, p 4059.; 1993(c). Phys. Rev. B 48, p 9616.

K. HIROTA et al., 1994. Phys. Rev. Lett. 73, p 736.

O. KAMIMURA et al., 1994. J. Phys. Soc. Japan 63, p 2467.

V. KIRIYUKHIN et B. KEIMER, 1995. Phys. Rev. B 52, R704.

J. E. LORENZO et al., 1994. Phys. Rev. B 50, p 1278.

Z. LU, Z. SU et L. YU, 1994. Phys. Rev. Lett. 72, p 1276.

J-G. LUSSIER, S. M. COAD, D. F. McMORROWS, D. McK. PAUL, 1995. J. Phys.: Condens. Matter 7, L325.

S. OSEROFF et al., 1994. J. Appl. Phys. 75, p 6819.

M. NISHI, O. FUJITA, J. AKIMITSU, 1994. Phys. Rev. B 50, p 6508.

M. POIRIER et al., 1990. Phys. Rev. B 41, p 4869; 1995(a). Phys. Rev. B 51, p 6147; 1995(b). Phys. Rev. B 52, R6971; 1995(c). Phys. Rev. B 52, p 16058.

J. P. POUGET et al, 1994. Phys. Rev. Lett. 72, p 4037.

G. QUIRION, 1990. Thèse de doctorat (Université de Sherbrooke).

L. P. REGNAULT, J. P. RENARD, G. DHALENNE, A. REVCOLEVSCHI, 1995. Europhys. Lett. 32, p 579;

J.P. RENARD et al., 1995. Europhys. Lett. 30, p 475.

S. SAHLING, J. C. LASJAUNIAS, P. MONCEAU, A. REVCOLEVSCHI, 1994. Solid State Comm. 92, p 423.

Y. SASAGO, N. KOIDE, K. UCHINOKURA, M. C. MARTIN, M. HASE, K. HIROTA, G. SHIRANE, 1996. preprint.

Y. TRUDEAU, 1995. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke

H. WINKELMANN et al., 1995. Phys. Rev. B 51, p 12884.